

Электронный архив УГЛТУ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Уральский государственный лесотехнический университет

**ТЕХНОЛОГИЯ
ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ
И ПЛАСТИКОВ**

Межвузовский сборник научных трудов

Екатеринбург
2002

УДК 674.8

Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. науч. тр./ Урал. гос. лесотехн. ун-т. Екатеринбург, 2002. 84 с. ISBN 5-230-25517-2.

В межвузовском сборнике помещены статьи преподавателей и сотрудников вузов, основанные на результатах исследований 2000-2001 гг. по различным проблемам производства древесных плит и пластиков и смежных областей. Приводятся результаты исследований по модификации древесных пластиков без связующего, по использованию коксохимических фенолов для получения фенолоформальдегидных олигомеров, освещены теоретические и практические аспекты получения низкотоксичных карбамидоформальдегидных связующих для древесностружечных плит. Представляют интерес новые защитно-декоративные покрытия для древесных материалов.

Утвержден редакционно-издательским советом Уральского государственного лесотехнического университета.

Редакционная коллегия:

проф. В.М. Балакин (отв. редактор), доц. Н.И. Коршунова (отв. секретарь), доц. Ю.И. Литвинец

Рецензенты:

кафедра высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета;

д-р хим. наук Липунова Г.Н. (УГТУ-УПИ)

ISBN 5-230-25717-2

© Уральский государственный
лесотехнический университет, 2002

ВВЕДЕНИЕ

В межвузовском сборнике научных трудов «Технология древесных плит и пластиков» помещены статьи преподавателей и научных сотрудников вузов, представленные в редакцию в 2000-2001 гг.

За период, прошедший после выхода в свет последнего сборника (1999 г.), вузовскими учеными выполнен большой объем исследований, направленных на решение теоретических и практических проблем производства древесных плит и пластиков, что и отражено в тематике настоящего сборника.

В настоящем выпуске наибольшее внимание уделено исследованиям по получению и улучшению свойств древесных пластиков, получаемых прессованием отходов деревообработки (опилки, стружка) без связующего. Древесные пластики без связующего являются перспективным материалом, лишенным таких недостатков традиционных пластиков, как токсичность, высокая стоимость. В работах коллектива авторов под руководством В.Г. Дедюхина определены пути улучшения качества этих пластиков путем модификации свойств различными химическими веществами и отходами производства.

Несмотря на многолетние исследования, до настоящего времени не потеряла свою актуальность проблема повышения качества карбамидоформальдегидных связующих для древесностружечных плит, прежде всего снижение их токсичности. В сборнике представлены статьи этой тематики по двум основным направлениям: модификация карбамидоформальдегидных олигомеров и изменение структуры и строения продуктов конденсации карбамида и формальдегида путем регулирования параметров реакции в процессе синтеза. Оба направления позволяют получить низкотоксичные связующие высокой стабильности.

Практический интерес представляют работы по замене дефицитного синтетического фенола на фенолы коксохимического производства при получении фенолоформальдегидных смол для различных композиционных материалов, результаты исследований по созданию перспективных защитно-декоративных покрытий на древесных материалах.

Впервые в сборнике предлагается статья, в которой обсуждаются дискуссионные вопросы терминологии, применяемой в литературе по технологии древесных плит и пластиков.

Материалы сборника разнообразны по тематике, имеют теоретическое значение и представляют интерес для научных и инженерно-технических работников деревообрабатывающей и смежных отраслей промышленности.

В.Г. Дедюхин, В.Г. Бурындин, Н.М. Мухин,
Н.В. Петровых
(Уральский государственный лесотехнический
университет)

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ДРЕВЕСНЫЕ ПЛАСТИКИ БЕЗ ДОБАВЛЕНИЯ СВЯЗУЮЩИХ

Показано, что при получении древесного пластика без добавления связующих модификация древесины низкомолекулярными органическими веществами (уротропином и карбамидом) улучшает свойства пластика. Под воздействием температуры и влаги эти продукты разлагаются на аммиак, формальдегид и углекислый газ, которые участвуют в химических реакциях образования пластика. Получены уравнения, которые позволяют рассчитать, как влияют модификаторы, влажность и температура прессования на текучесть пресс-композиции и свойства пластика (модуль упругости, токсичность)

ВВЕДЕНИЕ

В деревообрабатывающих производствах образуется большое количество отходов (опилки, стружка, пыль), которые не находят полного и рационального использования. Эти отходы, как правило, чистые и сухие, в основном из хвойных пород древесины.

Лесопромышленный комплекс Свердловской области – это мощная база не только по заготовке древесины и ее последующей переработке, но и по формированию огромного количества техногенных отходов [1]. Большая часть этих отходов может быть эффективно использована путем получения из них пресс-материалов с последующим прессованием из них изделий различного назначения в закрытых пресс-формах.

Древесные пластики без добавления связующих (ДП-БС) обладают высокими эксплуатационными свойствами, часто значительно превышающими свойства цельной древесины и древесных пластиков с применением синтетических связующих (табл. 1) [2, 3].

Технология получения изделий из мелких древесных частиц без добавления связующих известна давно [2]. Однако эта технология не находит широкого внедрения из-за длительного цикла прессования, так как процесс об-

Таблица 1

Свойства древесины и пластиков на ее основе

Показатель, свойства	Размерность	Древесина	Древесные пластики со связующим							Древесные пластики без связующих			
			ДС-П ГОСТ 4598-86	ДВП, ГОСТ 4598-86		МДП, ГОСТ 11368-89			Фено- пласт 03- 010-02 ГОСТ 5689-79	ПТП [2]		ЛУДП [3]	ДП-БС [4]
				Мокрый способ	Сухой способ	МДПК- Б	ФФС	КФС МДПС -М		2- ста- дий- ный	1- ста- дий- ный		
Содержание связующего	%	---	10-14	2-3	2-6	25-30	11-14	42,8	---	---	---	---	---
Насыпная плотность	кг/м ³	---	---	---	---	110-350	200-250	500-800	---	250	---	150-170	140-200
Текучесть по Рашигу	мм	---	---	---	---	35-55	3	110	---	5-10	---	---	25-35
Текучесть по диску	мм	---	---	---	---	100-105	50	---	---	---	---	---	83-95
Усадка	%	---	---	---	---	0,15-0,47	0,37-0,40	0,4-0,8	---	---	---	---	2,0
Плотность	кг/м ³	450-550	700	950-1000	950	1300-1380	1220-1280	1400	---	1350-1380	1300-1360	1180	1300-1350
Прочность при изгибе	МПа	64-87	18	50	49	88	> 44	69	---	42-88	30-65	18-20	30-65
Прочность при сжатии	МПа	35-47	10-15	---	---	98	> 49	157	---	35-112	80-160	120-130	40-45
Ударная вязкость	кДж/м ²	---	1,0-3,6	---	---	11	5	5,9	---	---	5,2	0,75	---
Водопоглощение за 24 часа	%	76	65	13	15	---	---	0,7	---	2-4	2-6	12-18	35-40

Окончание табл. 1

Показатель, свойства	Размерность	Древесина	Древесные пластики со связующим						Древесные пластики без связующих		
			ДС+П ГОСТ 4598-86	ДВП, ГОСТ 4598-86		МДП, ГОСТ 11368-89		Фено- пласт 03- 010-02 ГОСТ 5689-79	ПТП [2]	ЛУДП [3]	ДП-БС [4]
				Мокрый способ	Сухой способ	ФФС МДПК- Б	КФС МДПС -М		2-ста- дий- ный	1-ста- дий- ный	
Разбухание за 24 часа	%	9-10	13	3-7	4-8	---	---	---	2-4	3-4	29
Влажность	%	---	9-11	5-12	5-12	6-10	9-11	---	4,5-5,0	5-7	2,6-5,3
Твердость	МПа	29-67	25-30	8	20	175-200	100	250-300	150- 190	150- 250	---
Электрическая прочность	кВ/мм	---	---	---	---	---	---	14	20-30	20-24	---
Удельное объемное со- противление	Ом·см	---	---	---	---	---	1·10 ¹²	1·10 ¹¹	1·10 ¹³ , 5·10 ¹⁴	2·10 ¹²	---
Диэлектри- ческая про- ницаемость	при 50 Гц	---	---	---	---	---	---	4,5-8,0	---	4,2- 6,4	---
Истирае- мость	% кг/м ²	7,5 1,9	---	---	---	---	---	---	---	4,5-4,7	---
Биостойкость	%	25	---	---	---	---	---	---	0,6	0,40- 0,64	---
Токсичность (выделение формальде- гида)	мг/100 г	4-6	10-20	9-19	9-19	---	---	---	---	---	7,2

разования пластика происходит в пресс-форме при ее охлаждении под давлением. Поэтому производительность оборудования получается низкой, а расход тепла большой.

Предлагаемая технология прессования на принципе выносных пресс-форм и использование в качестве тепло- и хладоносителя воздуха позволяют повысить производительность в пять и более раз по сравнению с традиционной для такого материала технологией, и значительно сократить расход тепла [4].

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Для улучшения технологических свойств пресс-композиции и эксплуатационных свойств цельной древесины и пластиков на ее основе широко используется модификация древесины аммиаком [5].

Разработано несколько технологических вариантов обработки цельной древесины и древесных частиц аммиаком. Наиболее часто модифицируют путем пропитки газообразным аммиаком (парами аммиака) в количестве 5 % от массы древесины или обрабатывают 25%-ным водным раствором аммиака [5].

Под действием аммиака древесные частицы становятся более мягкими, они легче деформируются, образуя более тесный контакт между собой. Оптимальное количество аммиака зависит от влажности древесных частиц, температуры прессования и составляет 3 – 6 % [5].

В работе [5, с. 21-36] показано, что обработка сосновых опилок аммиаком в количестве 5,8 % эквивалентна добавке 2,5 % фенолоформальдегидного связующего (рис. 1). Модификация древесных частиц аммиаком дает повышение прочности пластика на 68 % и понижение водопоглощения на 51 %, по сравнению с пластиком из не модифицированных опилок.

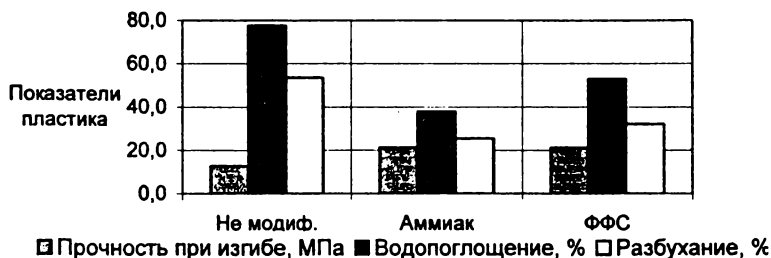


Рис.1. Влияние на свойства пластиков модификации древесины аммиаком (5,8 %) и ФФС (2,5 %)

Большую роль на пластифицирующие свойства древесины оказывает ее влажность. Увеличение влажности в пределах 8-12 % приводит к повышению прочности на 42 % и уменьшению разбухания пластика на 68 % на основе модифицированных аммиаком сосновых опилок [5].

Известен ряд технологий, когда цельную древесину или мелкие древесные частицы модифицируют карбамидом.

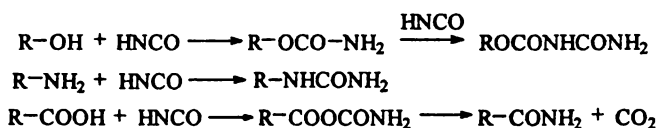
По мнению ряда авторов, модификация древесины карбамидом связана прежде всего с поликонденсационными процессами карбамида, лигнина и легкодоступной фракции гемицеллюлоз [6].

В работе [7] указывается, что карбамид вступает в ассоциацию с гидроксильными группами компонентов древесины с образованием водородных связей. Это подтверждается ростом полосы валентных колебаний ОН-связей при измерении всех площадей характеристических полос ОН- и NH-групп исходного сырья.

Авторы работы [8] механизм действия карбамида объясняют тем, что при его разложении образуется изоциановая кислота, которая в дальнейшем может реагировать с функциональными группами компонентов древесины с образованием карбаминовых эфиров, пластифицирующих древесную прессовочную массу.

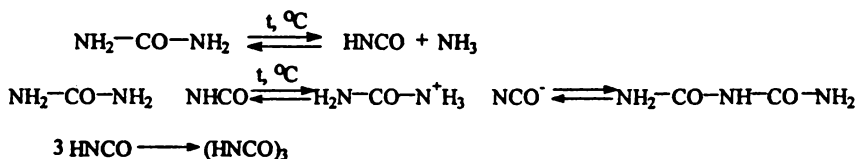
Возможные реакции взаимодействия изоциановой кислоты с карбамидом и функциональными группами целлюлозы представлены на схеме 1.

Схема 1



Возможно взаимодействие изоциановой кислоты с карбамидом или ее изомеризация в циануровую кислоту [11] (схема 2).

Схема 2



Существуют другие мнения о модифицирующей роли карбамида, например о том, что карбамид вызывает набухание лигнина и разрывает внутримолекулярные водородные связи, освобождая гидроксильные группы, а также активизирует компоненты древесного комплекса, особенно целлюлозы [7, с.43]

После обработки древесины карбамидом значительно изменяется ее состав: увеличивается количество золы, веществ, растворимых в горячей и холодной воде и спиртобензольной смеси, уменьшается содержание пентозанов, а также трудно- и легкогидролизуемых полисахаридов.

При химическом взаимодействии карбамида с компонентами древесины происходит связывание до 3,5 % карбамида и продуктов его термического разложения [7].

В работе [6] изучена зависимость физико-механических свойств древесного пластика от содержания карбамида. Щепу из березы размером 20х10х2 мм подвергали гидролизу при температуре 150 °С и давлении 0,5 МПа в течение 4,5 ч. Полученную массу измельчали с одновременным введением необходимого количества карбамида и сушили на воздухе до влажности 8 %. Образцы прессовали при температуре 160 °С, давлении 0,6 МПа в течение 10 мин. Результаты изменения свойств пластика приведены на рис.2.

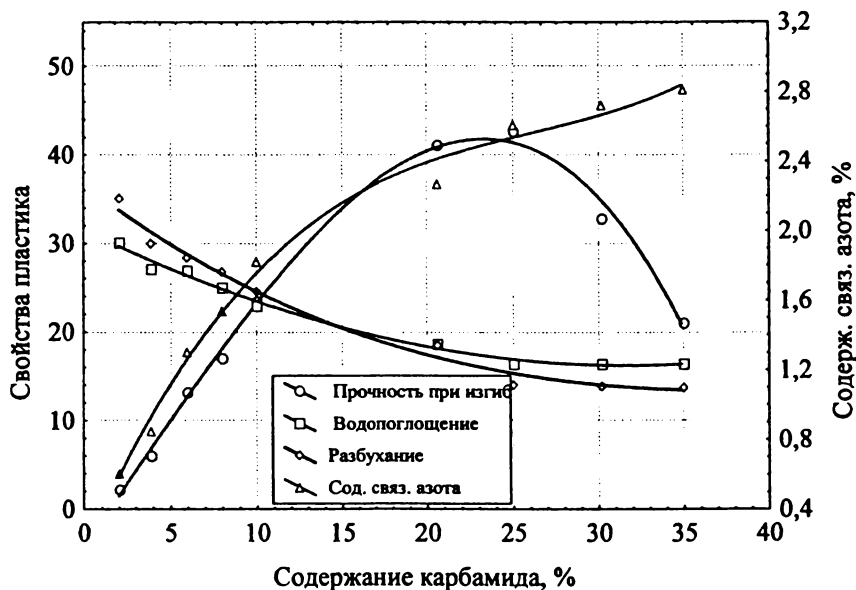


Рис.2. Зависимость свойств пластика от содержания карбамида [6]

Полученные результаты показывают, что с введением до 20 % карбамида прочность при изгибе возрастает, а водопоглощение и разбухание уменьшаются. При введении карбамида более 20 % водостойкость практически не изменяется, а прочность пластика падает.

Для получения ДП-БС с хорошими физико-механическими свойствами пресс-материал должен обладать определенной оптимальной влажностью. Отклонение в содержании влаги от оптимального как в ту, так и другую сторону приводит к ухудшению свойств пластика. Вода необходима как пластификатор древесины и как химический реагент для прохождения реакций при образовании пластика.

В работе [3] показано, что замена части воды глицерином не оказывает положительного влияния. Несмотря на то, что глицерин, как и вода, оказывает пластифицирующее действие на древесину (набухание древесины в воде составляет 13,6 %, в глицерине 13,1 %), замена всей воды на глицерин не приводит к образованию пластика. В результате получают брикеты, которые обладают очень низкой прочностью и рассыпаются в воде. Причина заключается в том, что глицерин, в отличие от воды, не участвует в реакциях гидролиза с компонентами древесины.

Утверждается, что при получении пластика для прохождения химических реакций в пресс-материале количество воды должно быть в пределах 7-9 % для сосны и 12 % для осины и ольхи [2].

Для получения максимальной плотности, а значит и максимальной прочности, содержание влаги в пресс-материале должно быть больше, чем требуется для прохождения реакций, в которых участвует вода. Необходимое содержание влаги зависит от породы древесины и режимов прессования.

При получении пластика из сосновых опилок содержание влаги должно составлять при давлении прессования 5 МПа - 10-12 %; 2,5 МПа - 16-18 %; 1,5 МПа - 24-26 % [3].

Чем выше давление прессования, тем меньше необходимая влажность. Например, при получении ДП-БС из лиственницы (размер частиц менее 2 мм) при давлении прессования 40 МПа оптимальная влажность равна 6,6-7,0 % [9].

В работе [10] показано влияние влаги на свойства древеснослоистого пластика, получаемого без добавления связующего из лиственничного шпона толщиной 1,5 мм, марка пластика ДСП-А (толщина 12 мм). Температура прессования – 120 °С, время выдержки – 1 мин/мм, давление прессования - 5-20 МПа. Установлено, что с увеличением давления прессования прочность пластика возрастает. Оптимальная влажность, при которой получается наи-

большая прочность, зависит от давления прессования: при давлении 5 МПа влажность должна быть 9 %, а при давлении 20 МПа - 4 %.

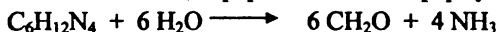
Зависимость водопоглощения также носит экстремальный характер. Минимальные значения достигаются при влажности 14 % и давлении 5 МПа, при влажности 8 % и давлении 20 МПа.

Таким образом, оптимальная влажность пресс-материала зависит от давления прессования и от требуемого качества получаемого материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выше было показано, что модификация древесных частиц аммиаком повышает текучесть пресс-материала и улучшает физико-механические свойства пластика без добавления связующего. Оптимальное количество аммиака рекомендуется в пределах 3-6 %. В качестве источника аммиака предлагается использовать уротропин и карбамид.

Уротропин (гексаметиленetetрамин) под воздействием температуры разлагается на аммиак и формальдегид по формуле:

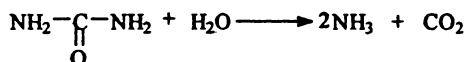


Массу формальдегида (m_ϕ), выделяющегося при разложении уротропина ($m_{\text{уротро}}$), можно рассчитать по формуле:

$$m_\phi = \frac{m_{\text{уротро}}}{0,777},$$

а массу аммиака ($m_{\text{ам}}$) по формуле: $m_{\text{ам}} = 0,378 m_\phi$.

Карбамид разлагается с образованием аммиака и углекислого газа по схеме:



Количество аммиака, образующегося при разложении карбамида (m_κ), можно определить по формуле:

$$m_{\text{ам}} = \frac{m_\kappa}{1,765}.$$

РАСЧЕТ ПРЕСС-КОМПОЗИЦИИ

Согласно данным [12], при модификации древесных частиц оптимальное количество аммиака 6 %, формальдегида – 4 %.

Для создания в древесных частицах содержания формальдегида 4 % требуется следующее количество уротропина:

$$m_{\text{уротроп}} = 0,777 m_{\phi} = 0,777 \frac{m_{\delta} C_{\phi} (100 - W_{\delta})}{10^4},$$

где m_{δ} – масса древесины, г (принимая 150 г);

C_{ϕ} – содержание формальдегида в древесной композиции, % (принимая 4 %);

W_{δ} – влажность, % (принимая 15 %).

$$m_{\text{уротроп}} = 3,96 \text{ г}; \quad m_{\phi} = \frac{m_{\delta} C_{\phi} (100 - W_{\delta})}{0,777 \cdot 10^4} = 5,1 \text{ г}.$$

Количество аммиака и формальдегида, выделяющихся при разложении уротропина: $m_{\text{ам}} = 0,378$; $m_{\phi} = 0,378 \cdot 5,1 = 1,93 \text{ г}$.

Требуемое количество аммиака равно 6 %. Для навески массой 150 г необходимо 9 г аммиака. При разложении уротропина выделяется 1,93 г аммиака, что составляет 1,29 %.

Недостающее количество аммиака ($9,0 - 1,93 = 7,07 \text{ г}$) получаем за счет разложения карбамида: $m_{\kappa} = 1,765 m_{\text{ам}} = 1,765 \cdot 7,07 = 12,48 \text{ г}$.

Таким образом, для получения принятой композиции (6 % аммиака и 4 % формальдегида) необходимо ввести 3,11 % уротропина и 7,89 % карбамида. Поэтому за центр плана при математическом планировании эксперимента использовали соответственно 3 и 8 %.

РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА ВОДЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ УРОТРОПИНА И КАРБАМИДА

При разложении уротропина (гексаметиленetetрамина) на формальдегид и аммиак необходима вода.

Количество воды, необходимой для прохождения этой реакции, можно определить по следующей формуле:

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{уротроп}} = 0,6 m_{\phi} = 0,6 \frac{m_{\delta} C_{\phi} (100 - W_{\delta})}{10^4}.$$

Из вышеизложенного следует, что при введении 1 % уротропина выделяется 1,29 % формальдегида и 0,49 % аммиака и требуется 0,772 % воды.

Количество воды, необходимой для разложения карбамида, можно рассчитать по формуле :

$$m_{H_2O}^* = 0,53m_{ам} = 0,53 \frac{m_d C_{ам} (100 - W_d)}{10^4},$$

где $m_{ам}$ – масса аммиака, г ; m_d – масса древесины, г .

$$m_{H_2O}^* = 0,53m_{ам}; \quad m_{ам} = 0,566 m_k.$$

Из зависимостей следует, что при введении в композицию 1 % карбамида выделяется 0,566 % аммиака и 0,733 % углекислого газа. При этом требуется 0,3 % воды.

Для введения недостающего количества аммиака ($6,0 - 1,29 = 4,71$ %) требуется ввести карбамид в количестве:

$$m_k = m_{ам} 1,765 = 1,765 \cdot 4,71 = 8,31\%.$$

При этом необходимо ввести 0,3 % воды на каждый процент введенного карбамида. Тогда $m_{H_2O}^* = 8,31 \cdot 0,3 = 2,49\%$.

Таким образом, для прохождения химических реакций в пресс-композиции, модифицированной уротропином и карбамидом, требуется следующее количество воды:

$$\sum m_{H_2O} = m_{H_2O}^* + m_{H_2O}^{змта} = 2,39 + 2,49 = 4,88\%.$$

Выше было показано, что для прохождения химических реакций компонентов, содержащихся в древесине, при образовании пластика без добавления связующих необходимо, чтобы влажность древесины хвойных пород составляла 7-9 %. Тогда общее количество требуемой воды должно составлять 12-14 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Целью данной работы является нахождение композиции с оптимальным соотношением уротропина и карбамида, которая давала бы хорошую текучесть и высокие эксплуатационные свойства полученного пластика, в том числе и по токсичности, при минимально возможном расходе модифицирующих добавок.

Методом математического планирования эксперимента было изучено влияние содержания уротропина и карбамида, влажности исходного пресс-сырья, температуры прессования на текучесть пресс-композиции и свойства образцов, получаемых при определении текучести пресс-композиции по методу ДПО.

В табл. 2 представлены матрица планирования дробного четырехфакторного эксперимента вида 2^{4-1} в натуральных значениях и значения свойств ДП-БС. В качестве независимых факторов были использованы: содержание уротропина z_1 , %, карбамида z_2 , %, а также исходная влажность пресс-композиции z_3 , % и температура прессования z_4 , °С. За выходные параметры взяты: убыль массы пресс-композиции при горячем прессовании ΔG , %, текучесть по диску D, мм, сопротивление сдвигу T_D , МПа, модуль упругости горячих образцов E_r , МПа, модуль упругости холодных образцов E_x , МПа, и выделение формальдегида WKI, мг/100 г.

Получены следующие уравнения регрессий для параметров оптимизации:

$$Y(T_D) = 27,9 + 0,1 Z_1 + 0,7 Z_3 + 0,2 Z_4 \quad (R^2 = 1,00)$$

$$Y(E_r) = -0,08 - 0,01 Z_1 \quad (R^2 = 0,41)$$

$$Y(\Delta G) = -12,5 + 0,2 Z_1 - 0,2 Z_2 + 0,6 Z_3 + 0,1 Z_4 \quad (R^2 = 1,00)$$

$$Y(E_x) = 2,46 - 0,02 Z_1 + 0,01 Z_2 - 0,02 Z_3 \quad (R^2 = 1,00)$$

$$Y(WKI) = 3,09 + 0,13 Z_1 + 0,04 Z_2 - 0,06 Z_3 - 0,01 Z_4 \quad (R^2 = 0,80)$$

$$Y(WKI) = 73,2 + 0,2 Z_1 - 0,6 Z_2 - 0,5 Z_3 - 0,3 Z_4 \quad (R^2 = 0,90)$$

Высокие значения достоверности для параметров оптимизации, кроме $Y(E_r)$ ($R^2 = 0,41$), дают основание для применения системы линейных уравнений при описании изучаемых процессов модификации ДП-БС карбамидом и уротропином.

Результаты решения линейных уравнений методом линейного программирования с помощью ППП «Microsoft Excel» показывают, что оптимальные значения определяющих факторов находятся в пределах значений нулевого опыта.

При модификации уротропином и карбамидом оптимальные значения:

- x_1 – содержание уротропина (по а. с. м.) - 3 %;
- x_2 – содержание карбамида (по а. с. м.) - 8 %;
- x_3 – влажность пресс-сырья - 15 %;
- x_4 – температура прессования - 170 °С.

В результате анализа факторов (содержание уротропина, карбамида, влажность, температура) можно сделать следующие выводы.

Таблица 2
Матрица планирования дробного факторного эксперимента 2^{4+1} и параметры отклика свойств ДП-БС

№ оп-та	Факторы				Значения свойств ДП-БС					Выделение формальдегида, мг/100 г (ВКИ)
	Уро-ро-пин, % (Z_1)	Карба-мид, % (Z_2)	Влаж-ность, % (Z_3)	Темпе-ратура, °C (Z_4)	Убыль массы, % (ΔG)	Теку-честь по диску, мм (D)	Сопро-тив-ление сдвигу, МПа	Модуль упру-гости, МПа ($E_{\text{пр.100}}$)	Модуль упру-гости, МПа ($E_{\text{пр.хол}}$)	
1	2	6	10	160	7,34	68,4	1,62	0,3	1,95	14,4
2	4	6	10	180	10,13	75,2	1,44	0,38	1,72	3,4
3	2	10	10	180	10,30	74,9	1,46	0,40	1,58	3,2
4	4	10	10	160	8,46	69,1	1,40	0,34	2,57	15,2
5	2	6	20	180	16,68	80,5	1,22	0,43	1,45	5,1
6	4	6	20	160	15,23	77,9	1,32	0,36	1,27	7,3
7	2	10	20	180	12,38	78,6	1,29	0,39	1,20	2,1
8	4	10	20	160	14,41	80,42	1,23	0,38	1,68	0,8
9	3	8	15	170	12,04	75,6	1,34	0,45	1,99	3,2
10	0	0	15	175	11,55	74,0	1,51	0,62	1,46	7,9

Влияние модификаторов и режимов прессования на токсичность

Модификация уротропином незначительно увеличивает (на 4 %) выделение формальдегида. Это можно объяснить тем, что при разложении уротропина выделяется формальдегид, часть которого может участвовать в реакциях с компонентами древесины, а часть остается в свободном виде.

Модификация карбамидом приводит к существенному снижению выделения формальдегида (на 20,8 %). Это можно объяснить тем, что аммиак, образующийся при разложении карбамида, способен количественно взаимодействовать с формальдегидом.

Наибольшее влияние на уровень выделения формальдегида из ДП-БС оказывает влажность пресс-материала и температура прессования (рис. 3). Увеличение влажности пресс-материала с 10 до 20 % приводит к уменьшению выделения формальдегида с 12,2 до 7,2 мг/100 г материала, т.е. в 1,7 раза. Увеличение температуры со 165 до 180 °С дает снижение токсичности с 12,0 до 7,5 мг/100 г (в 1,6 раза).

Влияние модификаторов и режимов прессования на модуль упругости. Модификация композиции уротропином и карбамидом приводит к повышению модуля упругости (рис. 4).

Например, введение 2 % уротропина приводит к увеличению $E_{изг}$ с 1,99 до 2,07 ГПа, а введение 4% - до 2,33 ГПа, т.е. увеличение показателя на 17 %.

Введение карбамида также дает увеличение $E_{изг}$ на 7,5 % при его введении в количестве 10 %.

Также большое влияние на модуль упругости модифицированных пресс-композиций оказывает влажность пресс-сырья. Например, при уменьшении влажности с 20 до 10 % модуль упругости повышается на 40 %.

Влияние режимов прессования на текучесть модифицированных пресс-материалов. На текучесть пресс-материала значительное влияние оказывают режимы прессования (рис. 5).

Например, увеличение температуры прессования со 160 до 176 °С текучесть по диску увеличивается с 71 до 74 мм (на 4,5 %), а увеличение влажности с 10 до 20 % повышает текучесть с 69 до 76 мм, т.е. на 10,2 %.

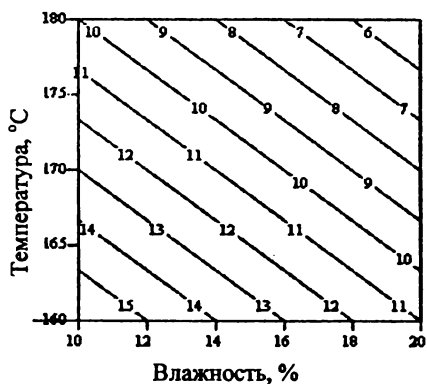


Рис. 3. Зависимость выделения формальдегида, мг/100 г, из ДП-БС от влажности и температуры прессования



Рис. 4. Зависимость модуля упругости, ГПа, ДП-БС от содержания уротропина и карбамида



Рис. 5. Зависимость текучести, мм, ДП-БС от влажности композиции и температуры прессования

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что путем модификации древесных частиц органическими веществами можно увеличить текучесть древесной пресс-массы и улучшить эксплуатационные свойства древесных пластиков, которые можно получать из этих пресс-материалов без добавления связующих в закрытых пресс-формах.

Доказано, что аммиак, положительно влияющий на древесные частицы, можно вводить не в виде газа или водного раствора, а путем модификации уротропином и карбамидом.

При разложении этих соединений кроме аммиака выделяются формальдегид и углекислый газ, которые принимают участие в химических реакциях в процессе формирования пластика.

Приведены формулы для определения количества компонентов, образующихся при их разложении, а также расчета необходимого количества воды для протекания этих реакций.

Методом математического планирования эксперимента исследовано влияние модификации древесных частиц уротропином, карбамидом, а также влажности модифицированной пресс-композиции и температуры прессования на свойства пластика.

Получены уравнения линейной регрессии, которые позволяют прогнозировать влияние указанных факторов на свойства ДП-БС.

Установлено, что уротропин положительно влияет на текучесть пресс-материала и на прочность получаемого пластика, а карбамид повышает текучесть древесной пресс-композиции, уменьшает токсичность получаемого пластика и увеличивает его прочность.

Литература

1. Липунов И.Н. и др. Эколого-экономические и социальные аспекты утилизации древесных отходов предприятий лесного комплекса Свердловской обл.// Экологические проблемы и химические технологии: Сб. науч. тр. инженерно-экологического факультета/ Урал. гос. лесотехн. акад. Екатеринбург, 2000. С. 142-151.

2. Минин А.Н. Технология пьезотермопластиков. М.: Лесн. пром-сть, 1965. 296 с.

3. Плитные материалы и изделия из древесины и других одревесневших растительных остатков без добавления связующих/ Под ред. проф. В.Н. Петри. М.: Лесн. пром-сть, 1976. 360 с.

4. Дедюхин В.Г., Мухин Н.М. Получение изделий из экологически чистого древесного пластика без добавления связующего// Свердловск: ЦНТИ, Информ. листок, №58, 1998. 4 с.

5. Получение, свойства и применение модифицированной древесины. Рига: Зинатне, 1973. 138 с.

6. Базарова Н.Г., Галочкин А.И., Крестьянников В.С. Влияние мочевины на свойства прессованных материалов из древесины, подвергнутой гидроtermической обработке// Химия растительного сырья. №1. 1997. С.17-21.

7. Карасев Е.И. и др. Водостойкость древесноволокнистых плит// Плиты и фанера. Обзорн. информ./ М.: ВНИПИЭИлеспром, 1986. 32 с.

8. Третьяк П.П., Майбутова Л.В. Повышение текучести древесных прессовочных масс на основе совмещенного фенолоформальдегидного связующего// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск, 1986. С.107-111.

9. Трошунин В.В., Петри В.Н. Цельнопрессованные детали из древесных частиц лиственницы без добавления связующих веществ// Труды УЛТИ. Свердловск, 1969. Вып. XX.. С.102-108.

10. Брусин Н.А., Петри В.Н. Влияние давления прессования на свойства лигноуглеводных древесно-слоистых пластиков из лиственничного шпона// Труды УЛТИ. Свердловск, 1966. Вып. XIX. С.73-75.

11. Вирпша З., Бжезиньский Я. Аминопласты. М.: Химия, 1973. 344 с.

12. Зиединьш И.О., Пиелперерис У.Я., Пельня К.С. Улучшение физико-механических свойств твердых плит из сосновых опилок без добавления связующего// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск, 1977. С. 37-45.

В.Г. Дедюхин, Н.М. Мухин, В.Г. Бурындин,
О.Н. Шамарина
(Уральский государственный лесотехнический
университет)

МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНОДРЕВЕСНОЙ КОМПОЗИЦИИ БЕЗ ДОБАВЛЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО ПЕРЕД ПРЕССОВАНИЕМ

Показана эффективность модификации лигнодревесного пластика без добавления связующего совмещенным модификатором из уротропина и медного купороса, позволяющая повысить формуемость пресс-композиции и механические свойства пластика и снизить его токсичность.

ВВЕДЕНИЕ

Гидролизный лигнин является отходом производства и не находит эффективного использования. Так, на трех уральских гидролизных заводах ежегодно образуется около 3000 т лигнина. Используется же всего 22 %, а остальное количество отвозится в отвалы этих заводов, где накопилось примерно по одному миллиону тонн отходов [1].

Одним из эффективных способов утилизации гидролизного лигнина является производство пластиков без добавления связующего [2, с. 124-128]. Получаемые лигнопластики экологически чистые и обладают неплохими эксплуатационными свойствами. Их водостойкость выше водостойкости древесных пластиков. Однако пресс-композиции на основе лигнина обладают низкой текучестью, а получаемые пластики имеют низкую прочность. По данным [2], у пластика из гидролизного лигнина без добавления связующего водостойкость в 2-4,5 раза выше, а прочность в 3-4,5 раза ниже, чем у пластика из березовых опилок без добавления связующего. В работе [2] предлагается использовать лигнин для прессования плит размером 1500x1000x25 мм для черного пола при следующих режимах: влажность пресс-композиции – 10-12%, давление – 2,5 МПа, температура – 150-160 °С, выдержка – 0,5 мин/мм, время снижения давления – 3 мин.

Улучшить технологические свойства гидролизного лигнина как пресс-сырья и физико-механические свойства пластика без добавления связующего можно путем комбинации гидролизного лигнина с древесных частицами, т. е. получить новый лигнодревесный пластик без добавления связующего

(ЛДП-БС). Результаты исследований двух композиций из лигнина и лигнина с древесными частицами показали, что из них можно получать пластики с хорошими свойствами. Выявлено, что гранулометрический состав частиц гидролизного лигнина до 3 мм не оказывает существенного влияния на текучесть пресс-композиция. Текучесть по Рашигу изменялась в пределах 33-68 мм (среднее значение – 48 мм), что значительно выше текучести композиции из древесных частиц (11 мм). Текучесть, определенная по методу деформирования плоского образца диска у композиции на основе лигнина выше (86 мм), чем у композиции из древесных частиц (78 мм). Оценка водопоглощения, разбухания и усадки цилиндрических образцов (верхняя часть образцов, отпрессованных в пресс-форме Рашига) показала, что эти свойства мало зависят от размера частиц вышеуказанного фракционного состава: водопоглощение 10-15 %, разбухание 3,5-5,0 %, а усадка 3,5-4,3 %. Усадка пластика из древесных частиц – 2,1 %. Установлено [3], что пластик на основе гидролизного лигнина, отпрессованный при высоких давлениях (более 50 МПа), обладает достаточно высокой прочностью.

Обнаружен [4] положительный эффект в повышении качества древесных пластиков без добавления связующего, который достигается при обработке древесных частиц низкомолекулярными веществами, оказывающими пластифицирующее действие на древесину.

Цель данной работы – установить влияние обработки уротропином и медным купоросом на технологические свойства лигнодревесной композиции, а также на свойства отпрессованного материала.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовали гидролизный лигнин Ивдельского гидролизного завода и опилки хвойных пород древесины. Гранулометрический состав определяли по результатам ситового анализа.

Исходные композиции с заданным соотношением лигнина и древесных частиц пропитывали растворами уротропина и медного купороса с концентрацией 10 % и просушивали при температуре 100 °С до заданной влажности. Влажность регулировали, выдерживая пресс-композицию в эксикаторе с водой, и оценивали стандартным методом.

Текучесть, предел текучести лигнодревесной композиции, модуль упругости в горячем и холодном состоянии, убыль массы при прессовании ЛДП-БС определяли на образцах-дисках, отпрессованных между плоскопа-

раллельными плитами, по методикам, изложенным в [5]. Токсичность пластика оценивали по эмиссии формальдегида по методу WKI.

Комплексная оценка влияния соотношения лигнин–древесные частицы, содержание модифицирующих добавок уротропина и медного купороса, влажности лигнодревесной композиции на свойства ЛДП-БС была проведена с использованием метода математического планирования эксперимента. С этой целью для получения экспериментально-статистических зависимостей свойств (выходных факторов – параметров оптимизации) от значений состава лигнодревесной композиции (входных факторов) был проведен лабораторный эксперимент по композиционному плану $N = 2^{4-1}$. Выбор входных факторов и интервал их варьирования основан на данных [5].

За входные факторы были взяты: содержание уротропина Z_1 , медного купороса Z_2 , древесных частиц в ЛДП-БС Z_4 , влажность композиции Z_3 .

За выходные параметры были взяты: текучесть $Y(T_D)$, предел текучести $Y(\tau)$, модуль упругости горячих $Y(E_2)$ и холодных образцов $Y(E_x)$, убыль массы при прессовании $Y(\Delta G)$, выделение формальдегида $Y(WKI)$.

Экспериментально-статистические зависимости параметров оптимизации от входных факторов (в кодированных значениях X_i) на основе регрессионного анализа полученных результатов эксперимента с оценкой достоверности моделей экспериментальным данным R^2 [6] представляли в виде полинома с линейными и нелинейными эффектами взаимодействий факторов:

$$Y(j) = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3,$$

где $b_0, b_1, b_2 \dots b_{23}$ – коэффициенты уравнений для $n = 4$ факторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Матрица эксперимента с натуральными значениями входных факторов (Z_i) для 12 опытов по композиционному плану и средние арифметические результаты определения свойств ЛДП-БС представлены в табл.1, на основе которых получена следующая система уравнений регрессий:

	R^2
$Y(T_D) = 82,91 - 0,05X_1 + 1,49X_2 + 5,94X_3 - 0,03X_4 + 0,45X_1X_2 - 0,02X_1X_3 - 1,99X_2X_3$	1,00
$Y(\tau) = 1,15 - 0,00X_1 - 0,07X_2 - 0,22X_3 - 0,00X_4 - 0,01X_2 - 0,00X_1X_3 + 0,08X_2X_3$	1,00
$Y(E_2) = 0,53 + 0,06X_1 - 0,01X_2 - 0,06X_3 - 0,01X_4 - 0,04X_1X_2 + 0,04X_1X_3 - 0,06X_2X_3$	0,94
$Y(E_x) = 1,51 + 0,11X_1 - 0,10X_2 - 0,30X_3 - 0,01X_4 + 0,05X_1X_2 + 0,15X_1X_3 + 0,00X_2X_3$	0,41
$Y(\Delta G) = 11,34 + 0,63X_1 + 1,20X_2 + 3,33X_3 - 0,23X_4 - 0,25X_1X_2 + 0,55X_1X_3 - 0,48X_2X_3$	1,00
$Y(WKI) = 10,31 - 0,15X_1 - 0,10X_2 - 0,35X_3 + 2,25X_4 + 2,45X_1X_2 + 2,05X_1X_3 + 1,80X_2X_3$	0,90

Таблица 1

Матрица планирования ненасыщенного плана
и средние арифметические значения свойств ЛДП-БС

№	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	$Y(T_D)$	$Y(\tau)$	$Y(E_2)$	$Y(E_x)$	$Y(\Delta G)$	$Y(WKJ)$
1	3	3	7	35	73,8	1,52	0,52	1,83	6,4	16,3
2	7	3	7	65	72,8	1,56	0,62	1,63	6,6	11,5
3	3	7	7	65	79,8	1,24	0,67	1,51	9,8	12,1
4	7	7	7	35	80,7	1,22	0,67	1,55	9,9	8,1
5	3	3	17	65	89,6	0,92	0,48	1,22	13,5	16,5
6	7	3	17	35	88,7	0,95	0,63	1,05	14,6	2,7
7	3	7	17	35	87,8	0,97	0,38	0,64	14,8	6,4
8	7	7	17	65	88,5	0,95	0,48	1,25	16,2	19,6
9	5	5	12	50	83,3	1,11	0,48	1,87	11,0	7,6
10	5	5	12	50	83,6	1,09	0,49	1,91	11,5	7,4
11	5	5	12	50	83,0	1,15	0,51	1,81	10,8	7,9
12	5	5	12	50	83,3	1,11	0,48	1,87	11,0	7,6

Высокие значения достоверности ($R^2 > 0,70$) [6], кроме параметра $Y(E_x)$, дают основание для применения данной системы уравнений по прогнозированию состава модифицированного уротропином и медным купоросом ЛДП-БС.

Анализ коэффициентов полученных уравнений регрессий показывает, что содержание уротропина в исследованном интервале не оказывает существенного влияния на пластические свойства пресс-композиции, но влияет на модуль упругости и особенно на содержание свободного формальдегида. Хотя коэффициент b_1 можно считать незначимым, но влияние уротропина на $Y(WKJ)$ через коэффициенты эффектов взаимодействий b_{12} и b_{13} является существенным. Как и следовало ожидать, увеличение влажности пресс-композиции повышает ее текучесть и убыль массы при прессовании, но отрицательно влияет на прочностные свойства пластика. С другой стороны, это снижает выделение свободного формальдегида.

Применяя метод линейной оптимизации [5], используя полученную систему уравнений, определяют следующие граничные (прогнозируемые) значения входных факторов (Z_i) для двух пресс-композиций I и II:

Содержание, % по абс. сух. веществам:	I	II
- уротропина (Z_1)	3	3
- медного купороса (Z_2)	7	7
- влажности (Z_3)	17	12
- древесных частиц (Z_4)	50	35

Эти композиции имеют отличия в пластических свойствах и обеспечивают следующие свойства ЛДП-БС (табл. 2).

Таблица 2

Технологические и физико-механические свойства лигно-
древесного пластика без добавления связующего

Показатели	ДП-БС [4]	Исходный ЛДП-БС [3]	Модифицированный ЛДП-БС	
			I	II
Содержание древесных частиц, %	100	40	50	35
Влажность пресс-композиции, %	12	12	17	12
Текущность по МДО, мм	74	90	88	80
Предел текучести, МПа	1,60	0,88	0,95	1,23
Модуль упругости горячих образцов, ГПа	0,52	-	0,34	0,67
Модуль упругости холодных образцов, ГПа	0,53	-	1,11	1,71
Выделение формальдегида, мг/100г	25,0	13,4	7,3	6,2

Примечание. ДП-БС изготовлен из отилок сосны.

Полученные результаты (табл. 2) показывают, что модифицированная лигнодревесная пресс-композиция, как и исходная ЛДП-БС, имеет повышенные текучесть и механические свойства по сравнению с композицией для прессования ДП-БС, а выделение формальдегида в 3,5 раза меньше.

Выводы

Таким образом, обработка лигнодревесной пресс-композиции низкомолекулярными соединениями, в частности уротропином и медным купоросом, способствует улучшению их формуемости в изделиях без добавления связующих веществ, при этом могут быть получены материалы с достаточно высокими механическими свойствами и по токсичности, соответствующие по эмиссии формальдегида классу Е1.

Литература

1. Липунов И.Н. и др. Эколого-экономические и социальные аспекты утилизации древесных отходов предприятий лесного комплекса Свердловской обл.// Экологические проблемы и химические технологии: Сб. науч. тр. инженерно-экологического факультета/ Урал. гос. лесотехн. акад. Екатеринбург, 2000. С. 142-151.

2. Минин А.Н. Технология пьезотермопластиков. М.: Лесн. пром-сть, 1965. 296 с.

3. Дедюхин В.Г. и др. Исследование сырья для получения древесных пластиков без добавления связующего // Ресурсосберегающие технологии в науке и промышленности Северо-Западного региона: Сб. тезисов. докладов. науч.-техн. конф. Архангельск, 2001. С. 34-37.

4. Дедюхин В.Г., Мухин Н.М. Модификация древесных пластиков без добавления связующего // Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса: Сб. тезисов. докладов междунар. науч.-техн. конф./ Екатеринбург: УГЛТА, 2001. С. 135-136.

5. Ставров В.П., Дедюхин В.Г., Соколов А.Д. Технологические испытания реактопластов. М.: Химия, 1981. 248 с.

6. Курицкий Б.Я. Поиск оптимальных решений средствами Excel 7.0. СПб: BHV – СПб., 1997. 384 с.

УДК 674.81

В.Г. Дедюхин, Н.М. Мухин, Е.А. Баженова,
Н.Ю. Булдакова
(Уральский государственный лесотехнический
университет)

МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНИНОМ ДРЕВЕСНОГО ПЛАСТИКА БЕЗ ДОБАВЛЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО

Проведено исследование свойств пресс-композиций из отходов деревообработки и лигнина. Установлено, что текучесть по Рашигу древесной пресс-композиции без связующего с добавлением в нее лигнина возрастает в 4,5 раза, водопоглощение уменьшается в 10 раз (со 120 до 12 %), разбухание в 9 раз (с 40,3 до 4,4 %).

Лигнин является отходом гидролизного производства, не находящим полного и эффективного использования, его добавка к древесным частицам, являющимся отходом деревообрабатывающего производства, не увеличит токсичность и стоимость получаемого древесного пластика. В то же время его добавка изменит технологические свойства пресс-композиции и эксплуатационные свойства готового пластика.

Так, согласно данным [1, с. 128] замена древесных частиц лигнином значительно улучшает водостойкость пластика, но ухудшает его прочность

при изгибе. Добавка 10 % лигнина дала снижение прочности при изгибе с 32 до 28 МПа, а водопоглощение снизилось с 38 до 25 %.

В работе [2] исследована зависимость текучести D и предела текучести $\tau_{сд}$ по методу деформирования плоского образца-диска (метод ДПО) от режимов прессования, влажности и гранулометрического состава древесной пресс-композиции без добавления связующих.

В данной работе приведены результаты исследований по влиянию лигнина на текучесть по Рашигу R , текучесть D и предел текучести $\tau_{сд}$ по методу ДПО, водостойкость (водопоглощение и разбухание) древесной пресс-композиции.

Для исследований брали мелкие отходы деревообработки с фракционным составом (2,5...1,5 мм – 8 %; 1,5...0,5 мм - 85%; < 0,5 мм – 7 %) и лигнин Тавдинского гидролизного завода с размером частиц не более 1,3 мм. Были приготовлены пресс-композиции древесные частицы-лигнин с соотношением: 100/0; 90/10; 80/20; 60/40; 40/60; 20/80; 0/100. Перед проведением испытаний на текучесть все варианты пресс-композиций доводились до влажности 15 %.

Исследования зависимости водостойкости от содержания в пресс-композиции лигнина проводились на стандартных образцах Ø50x3 мм и цилиндрических образцах Ø30x(10...12) мм, являющихся частью образцов Рашига. Образцы Ø50 мм прессовались из пресс-материала с различным содержанием лигнина (от 0 до 100 %). Влажность всех композиций равнялась 15 %. Режимы прессования образцов представлены в таблице.

Режимы прессования стандартных образцов для испытаний.

Параметры прессования	Текучесть по Рашигу	Текучесть по методу ДПО	Водостойкость Ø50x3 мм
Навеска, г	12	12	9
Температура, °C	175	175	170
Давление, МПа	45	-	30
Усилие, кН	-	175	-
Время, мин	5	5	4/1

Примечание. В числителе – время выдержки под давлением; в знаменателе – время плавного сброса давления.

Результаты испытаний на текучесть, приведенные на рис.1, показывают, что при содержании лигнина до 20 % D и $\tau_{сд}$ практически не изменяются, так же как и при содержании лигнина от 60 до 100 %. Резкие изменения этих показателей происходили в диапазоне от 20 до 60 %.

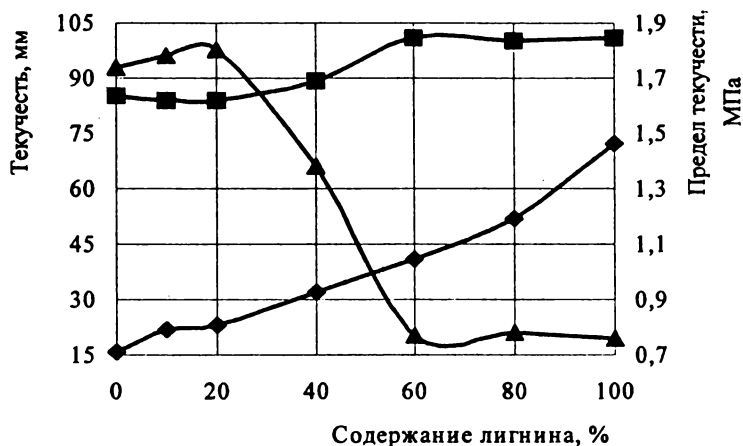


Рис.1. Зависимость текучести по Рашигу R , по методу ДПО D и предела текучести $\tau_{сд}$ от содержания лигнина в ДП-БС:

—◆— R , —■— D , —▲— $\tau_{сд}$

Текучесть по Рашигу R равномерно увеличивается во всем диапазоне изменения содержания лигнина.

Результаты испытаний на водостойкость представлены на рис. 2. Из приведенных зависимостей следует, что водопоглощение резко снижается с увеличением в пресс-композиции содержания лигнина. Высокие абсолютные значения водопоглощения объясняются тем, что при принятых режимах прессования получилась сравнительно низкая плотность пластика $0,95 \text{ г/см}^3$ для образцов $\varnothing 50 \text{ мм}$ и $1,17 \text{ г/см}^3$ для образцов $\varnothing 30 \text{ мм}$.

Несколько меньшие значения водопоглощения, полученные на образцах Рашига, можно объяснить тем, что эти образцы прессовали при более высоких давлениях (45 МПа), чем образцы $\varnothing 50 \text{ мм}$ (30 МПа).

Разбухание пластика с введением в пресс-композицию лигнина равномерно уменьшалось с 40,3 до 4,4 %. Значения этого показателя, полученные на образцах $\varnothing 50 \text{ мм}$ и образцах $\varnothing 30 \text{ мм}$, очень близки.

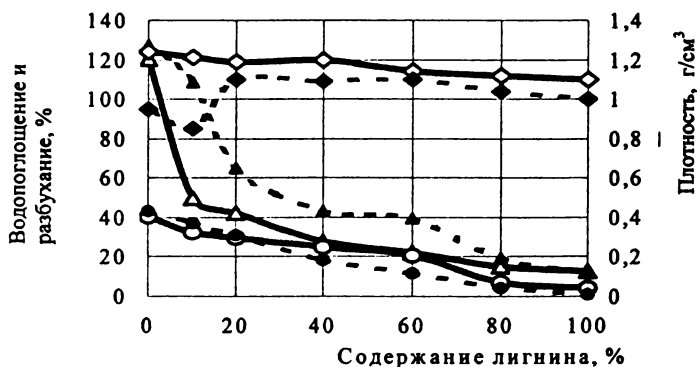


Рис. 2. Зависимость плотности P , водопоглощения B и разбухания R образцов от содержания лигнина:

— Δ — В30, \blacktriangle В50, — \circ — Р30, \bullet Р50,
— \diamond — П30, \blacklozenge П50

По результатам исследования можно сделать следующие выводы.

1. Текучесть древесной пресс-композиции без связующего с добавлением в нее лигнина возрастает: по Рашигу в 4,5 раза от 16 мм (для 100 % древесины) до 72 мм (для 100% лигнина). Текучесть по методу ДПО возросла с 85 мм до 101 мм, а сопротивление сдвигу уменьшилось с 1,74 до 0,76 МПа. Эти два показателя существенно изменились в диапазоне содержания лигнина от 20 до 60 %.

2. Водостойкость древесного пластика значительно улучшается при его модификации лигнином. Водопоглощение уменьшились в 10 раз (со 120 до 12 %), разбухание в 9 раз (с 40,3 до 4,4 %).

3. Проведенные исследования показали, что для получения предварительных результатов по водостойкости можно воспользоваться частью образцов Рашига ($\varnothing 30$ мм).

Литература

1. Минин А.Н. Технология пьезотермопластиков. М.: Лесн. пром-сть, 1965. 248 с.
2. Дедюхин В.Г., Мухин Н.М. Исследование текучести древесной пресс-массы без добавления связующего// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГЛТА, 1999. С. 96-101.

УДК 674.81

В.Г. Дедюхин, Н.М. Мухин, Е.А.Баженова,
Н.Ю. Булдакова
(Уральский государственный лесотехнический
университет)

МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОМ ДРЕВЕСНОГО ПЛАСТИКА БЕЗ ДОБАВЛЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО

Приведены результаты исследований по влиянию модификации древесной пресс-массы лигниносulfонатом, добавка которого резко улучшает вязкотекучие свойства пресс-массы и водостойкость пластика.

Существует два способа получения древесного пластика без добавления связующего (ДП-БС) – двухстадийный и одностадийный [1].

При одностадийном способе производства изделий из ДП-БС древесные частицы с определенной влажностью без какой-либо подготовки или модификации загружаются в пресс-форму, где после выдержки при определенном давлении и температуре образуется изделие из пластика с определенными эксплуатационными свойствами.

Для получения более широкого спектра свойств пластика, а также улучшения технологических свойств древесного пресс-материала древесные частицы можно модифицировать различными химическими веществами (не связующими), например: карбамидом, аммиаком, лигнином, лигносульфонатом и другими. Ниже приведены результаты исследований по влиянию модификации древесной пресс-массы лигниносulfонатом на ее вязкотекучие свойства и водостойкость.

Лигносulfонат – отход целлюлозно-бумажного производства, который не находит полного и эффективного использования.

Для исследований использовался лигносульфонат технический порошковый (ЛСТ-П) Камского ЦБК. ЛСТ-П разводился водой до 40 %-ной концентрации и смешивался с древесными частицами (размерами не менее 2 мм) в количестве 5, 10, 15, 20 %. Сушкой или увлажнением все пять рецептур пресс-композиции перед прессованием доводились до влажности 15 %.

Для определения текучести исследуемых пресс-композиций прессовались образцы Рашига и образцы-диски по методу деформирования плоского образца (метод ДПО). Режимы прессования образцов представлены в таблице.

Режимы прессования стандартных образцов

Параметры прессования	Текущность по Рашигу	Текущность по методу ДПО	Водостойкость Ø50х3 мм
Навеска, г	12	12	9
Температура, °С	180	180	170
Давление, МПа	45	-	30
Усилие, кН	-	175	-
Время, мин	4/1	5	4/1

Примечание. В числителе – время выдержки под давлением, в знаменателе – время плавного сброса давления.

Результаты исследований приведены на рис. 1.

Из рисунка следует, что введение в древесную пресс-массу ЛСТ-П существенно увеличивает текущность пресс-композиции. Так, если пресс-материал без ЛСТ имел текущность по Рашигу R 24 мм, то при 20 % содержании ЛСТ текущность R – 104 мм.

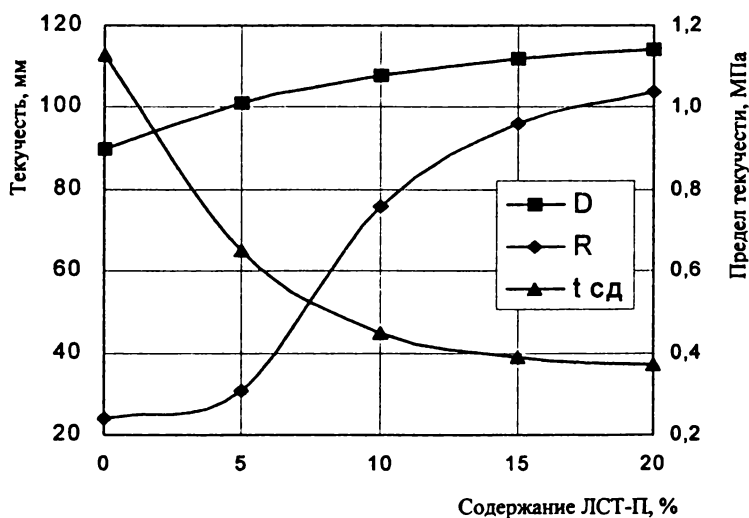


Рис. 1. Зависимость текущести по Рашигу R, по методу ДПО D и предела текущести $t_{сд}$ от содержания ЛСТ-П в древесной композиции

Резкое увеличение текущести наблюдалось в диапазоне содержания ЛСТ от 5 до 15 %. Текущность по методу ДПО D увеличивалась, а предел те-

кучести $\tau_{сд}$ уменьшался во всем диапазоне изменения содержания ЛСТ. Однако в диапазоне от 0 до 10 % текучесть D возрастала более значительно - на 17,5 мм (с 90 до 107,5 мм), чем в диапазоне от 10 до 20% (текучесть D возрастала только на 6,5 мм - с 107,5 до 114 мм).

Исследования по влиянию ЛСТ-П на водостойкость получаемых пластиков проводились на стандартных образцах-дисках $\varnothing 50 \times 3$ мм и цилиндрических образцах $\varnothing 30 \times (10 \dots 12)$ мм, являющихся частью образцов Рашига. Зависимость водопоглощения и разбухания за 24 ч от содержания ЛСТ-П приведена на рис. 2.

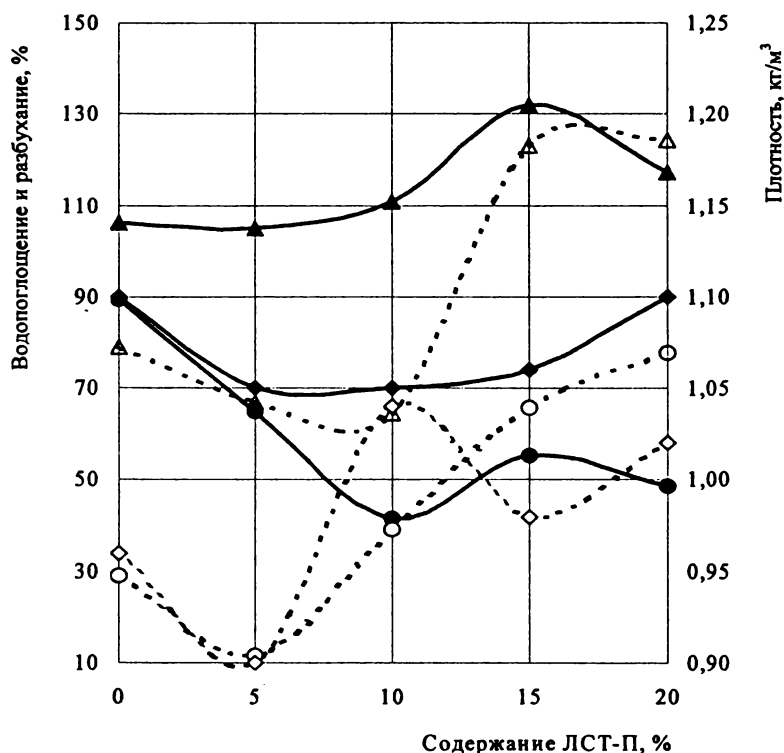


Рис. 2. Зависимость водопоглощения B , разбухания P и плотности Π образцов диаметром 30 и 50 мм от содержания ЛСТ-П в ДП-БС:

—▲— B_{30} ,△..... B_{50} , —●— P_{30} ,○..... P_{50} ,
—◆— Π_{30} ,◇..... Π_{50}

По результатам испытаний можно сделать следующие выводы.

1. Модификация древесной пресс-массы без связующего лигносульфонатом в диапазоне от 0 до 20 % резко улучшает вязкотекучие свойства пресс-композиции. Так, текучесть по Рашигу возросла в 4,3 раза, по методу ДПО – в 1,27 раза, а предел текучести уменьшился в 3,14 раза.

2. Водопоглощение и разбухание после 24 ч выдержки в воде с введением в пресс-композицию ЛСТ до 10 % уменьшается, а при количестве ЛСТ более 10 % эти показатели увеличиваются.

3. Показано, что для предварительных определений значений водопоглощения и разбухания можно воспользоваться цилиндрической частью образца Рашига Ø30 мм.

Литература

1. Минин А.Н. Технология пьезотермопластиков. М.: Лесн. пром-сть, 1965. 248 с.

2. Дедюхин В.Г., Мухин Н.М. Исследование текучести древесной пресс-массы без добавления связующего// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГЛТА, 1999. С. 96-101.

УДК 674.816-41

В.М. Балакин, Ю.И. Литвинец, О.В. Белоусов
(Уральский государственный лесотехнический университет)

ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Проведено исследование полиуретанового связующего (полиизоцианат + полиэфир) для ДКМ на основе отходов деревообработки – смеси опила и стружки. Определены оптимальные условия получения древесно-полимерной композиции и режимы ее прессования. Плиты при 4%-ном расходе полиуретанового связующего имеют высокие физико-механические показатели.

В последние годы в связи с ужесточающимися требованиями по токсичности древесных композиционных материалов ДКМ на основе полимерных связующих все большее внимание уделяют поиску новых связую-

щих. Среди них наиболее перспективными считаются связующие на основе полиизоцианатов. Полиизоцианатные связующие PMDI начали использовать в производстве древесностружечных плит ДСтП с 1973 г. В древесностружечных плитах PMDI образуют устойчивые нерастворимые соединения поликарбамида, в них отсутствует формальдегид, гигроскопические соли и щелочи. При осмолении стружки полиизоцианатным связующим, формировании ковра и прессовании плит концентрация вредных паров значительно ниже допустимой. Расход полиизоцианатного связующего почти в два раза меньше, чем традиционных формальдегидсодержащих связующих. Благодаря этим и другим свойствам PMDI успешно используются в производстве плит, предназначенных для строительства сборных домов и использования внутри помещений. За рубежом наиболее известным изготовителем полиизоцианатных связующих является фирма Bayer (ФРГ) [1].

Однако наряду с преимуществами связующие на основе полиизоцианатов имеют и существенные недостатки [2]:

- 1) высокая вязкость связующих, что вызывает затруднения для равномерного их нанесения на древесные частицы;
- 2) приклеивание получаемых ДСтП к плитам пресса и поддонам;
- 3) низкая липкость, приводящая к получению ковра низкой прочности;
- 4) высокая стоимость, что, несмотря на меньший расход, приводит к увеличению цены ДСтП.

В настоящее время разработан ряд мероприятий для устранения технологических недостатков полиизоцианатных связующих [1,2], и в Европе на этих связующих изготавливают свыше 1 млн. м³ плит в год. В России полиизоцианатные связующие пока применения не нашли как по технологическим, так и по экономическим причинам.

Одним из перспективных направлений использования полиизоцианатов в производстве ДКМ является, по нашему мнению, применение связующих полиуретанового типа, представляющих собой композицию по крайней мере из двух компонентов – полиизоцианата и гидроксилсодержащего олигоэфира. При взаимодействии полиизоцианата с гидроксогруппами олигоэфира и компонентов древесины образуется смешанная структура полиуретанового типа с высокой степенью сшивки. Применение такой композиции способствует устранению отмеченных недостатков полиизоцианатных связующих и дает возможность получения высококачественных ДКМ при снижении расхода связующего. Одной из важнейших проблем данного направления является выбор исходных компонентов полиуретанового связующего, так как

композиция должна иметь достаточно большую жизнеспособность и в то же время высокую реакционную способность при прессовании.

Нами было проведено исследование полиуретанового связующего для получения ДКМ на основе отходов деревообработки – смеси опила и стружки.

В качестве полиуретанового связующего использовались два компонента: компонент А – полиизоцианат, низковязкая жидкость светло-коричневого цвета; компонент Б – полиэфир с низким содержанием гидроксогрупп, пастообразная вязкая масса черного цвета. Перед применением компоненты смешивались в соотношении 1:1. Жизнеспособность полученного рабочего раствора полиуретанового связующего составляет не менее двух часов, что вполне достаточно для использования в производстве большинства ДКМ.

В качестве древесного наполнителя использовался опил – отход деревообрабатывающего производства. Исходная вязкость опила 15-22%. Фракционный состав: смесь мелкой стружки и опилок в соотношении 1:1. Породный состав – смешанный (сосна, береза).

Для изготовления и испытаний ДКМ использовали следующее оборудование:

- пресс гидравлический рамного типа верхнего давления одноэтажный, оборудованный системой регулирования давления и температуры плит пресса; размер плит пресса 400х400 мм; максимальное усилие прессования 40 т;
- смеситель планетного типа;
- металлическая разборная пресс-форма без обогрева, состоящая из формы, матрицы и пуансона; размеры прессуемого изделия в виде прямоугольной плитки 152х112х(5-20) мм;
- машина испытательная ИРП-500.

Древесные плиты указанных размеров изготавливали по следующей технологии.

Древесный опил ввиду его высокой влажности подсушивали на воздухе при комнатной температуре до равновесной влажности 7-10 %, взвешивали рассчитанную массу навески на изготовление одной плиты с расчетной плотностью 1000 кг/м³ с точностью до 1 г.

Полиуретановое связующее получали смешиванием компонентов А и Б в массовом соотношении 1:1.

Пресс-форму для прессования разогревали в собранном виде между плитами пресса до требуемой температуры.

Навеску древесного опила загружали в смеситель, при интенсивном перемешивании постепенно дозировали методом распыления связующее в

рассчитанном количестве. После добавления всего количества связующего перемешивали массу в течение 10 мин, затем выгружали из смесителя и заполняли ею пресс-форму.

Поверхность основания пресс-формы (матрицы) смазывали антиадгезионной смазкой, разогретую форму заполняли древесно-полимерной композицией вручную, равномерно распределяя ее по площади формы. Затем укладывали на поверхность ковра металлическую полированную прокладку, также смазанную антиадгезивом, пуансон и помещали пресс-форму между плитами пресса.

При проверке возможности облицовывания одновременно с изготовлением плит на основание пресс-формы укладывали нижнюю бумажно-смоляную пленку, затем засыпали древесно-полимерную композицию, на ее поверхность укладывали верхнюю пленку, затем металлическую прокладку (не смазанную) и пуансон.

После смыкания плит пресса и создания требуемого давления (10-15 МПа) выдерживали пресс-форму в течение режимного времени. После окончания цикла прессования пресс-форму извлекали из пресса, разбирали и извлекали готовое изделие. Отпрессованные плиты выдерживали до начала испытаний не менее 24 ч в атмосферных условиях.

У отпрессованных плит определяли следующие физико-механические показатели.

- Влажность, % - по ГОСТ 10634-88.
- Плотность, кг/м^3 – по ГОСТ 10634-88.
- Размеры плит, мм – по ГОСТ 10633-88.
- Водопоглощение и разбухание по толщине, % - по ГОСТ 10634-88.
- Предел прочности при изгибе, МПа – по ГОСТ 10635-88.
- Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти, МПа – по ГОСТ 10636-88.
- Удельное сопротивление выдергиванию гвоздей, МПа – по ГОСТ 10637-78.
- Удельное сопротивление выдергиванию шурупов, Н/м – по ГОСТ 10637-78.
- Горючесть – по методу «Огневая труба» (ГОСТ 12.1.044-84).
- Окрашиваемость лакокрасочными материалами – по определению расхода эмали, г/м^2 .
- Возможность облицовывания бумажно-смоляными пленками при изготовлении плит – ламинированием ковра бумажно-смоляной пленкой с

низкой степенью отверждения смолы (ламинатом) и облицовыванием ковра бумажно-смоляной пленкой с высокой степенью отверждения смолы (синтетическим шпоном).

Предварительно были изготовлены образцы плит толщиной около 18 мм и плотностью 1000 кг/м³ при расходе связующего 4% для уточнения условий изготовления. При этом варьировались температура плит пресса, продолжительность прессования, влажность опила.

В результате установлено:

- оптимальная температура плит пресса составляет 130-140 °С; при более высокой температуре происходит обгорание поверхности образца, поверхность темнеет; при низких температурах не происходит полного отверждения связующего, образец рыхлый;
- оптимальная продолжительность прессования плит толщиной 18 мм составляет 4 мин; при меньшей продолжительности внутренняя часть плиты не успевает прогреваться, что приводит к ухудшению прочности;
- влажность опила не должна превышать 10 %; при более высокой влажности происходит разрыв плиты по пласти, образуются вздутия на поверхности;

На основании вышеизложенного образцы плит для определения физико-механических показателей были изготовлены с расчетной плотностью около 1000 кг/м³ при температуре плит пресса 130-140 °С, продолжительности прессования 4 мин, из опила с влажностью 7-10 %.

Для выяснения возможности снижения расхода полиуретанового связующего были изготовлены образцы плит при следующих режимах:

расход полиуретанового связующего, в % от массы абс. сух. древесины: 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0;

размеры плит - 152x111x18 мм;

расчетная плотность плит – 1000 кг/м³;

Для изготовленных образцов плит были определены прочность при изгибе и при разрыве перпендикулярно пласти, сопротивление выдерживанию шурупов из пласти и кромок. Каждый из этих показателей определен на трех образцах плит. По средним результатам построены графические зависимости соответствующих показателей от количества связующего (рис. 1, 2). Аппроксимирующие кривые проведены с использованием пакета MS Excel.

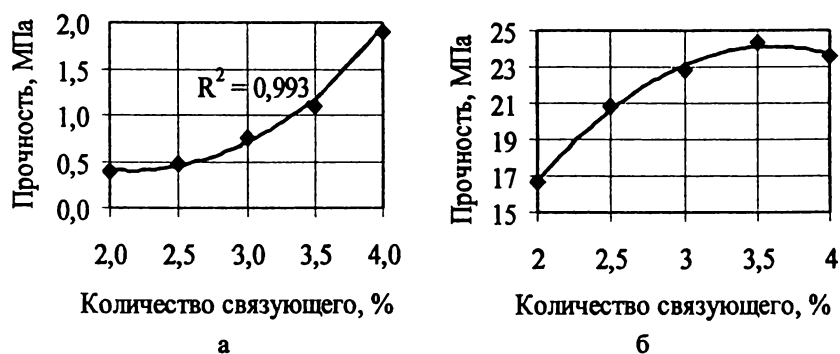


Рис. 1. Зависимость прочностных свойств плит от количества полиуретанового связующего: а – прочность при разрыве перпендикулярно пласти; б – прочность при изгибе

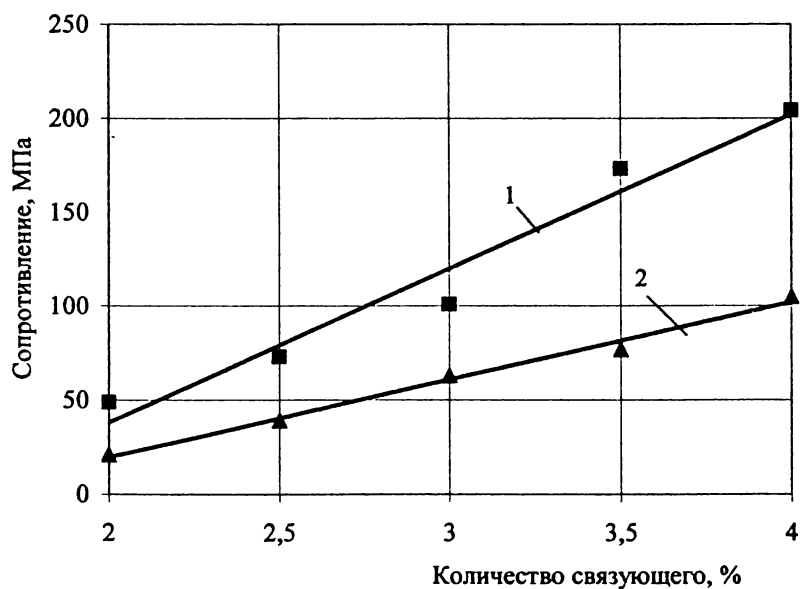


Рис. 2. Зависимость сопротивления выдергиванию шурупов из плит от количества полиуретанового связующего:
1 – из пласти плит; 2 – из кромок плит

Для дальнейших более детальных исследований свойств ДКМ на основе полиуретанового связующего был выбран его расход 4 % от массы абс. сух. древесины. Средние значения физико-механических показателей плит на основе полиуретанового связующего, а также, для сравнения, плит на основе традиционно-го карбамидоформальдегидного связующего приведены в таблице.

По результатам испытаний (таблица) можно сделать следующие выводы.

1. Плиты на полиуретановом связующем при его расходе 4 % имеют высокие физико-механические показатели, в большинстве случаев превышающие показатели плит на традиционном карбамидоформальдегидном связующем (КФС) при расходе 12-13 %.

2. Плиты на полиуретановом связующем относятся к группе горючих материалов, показатели горючести мало отличаются от показателей плит на основе КФС.

3. Плиты на полиуретановом связующем имеют плотную гладкую пласть и соответственно хорошо окрашиваются эмалью (расход эмали снижается более чем в два раза) и облицовываются бумажно-смоляными пленками.

4. Рабочий раствор полиуретанового связующего (смесь компонентов А и Б в соотношении 1:1) имеет большую вязкость, что вызывает определенные затруднения при обработке древесных частиц и препятствует равномерному распределению по поверхности древесных частиц, тем более при таком низком расходе связующего. Вязкость связующего может быть снижена путем добавления растворителя.

5. Древесно-полимерная композиция (опил + полиуретановое связующее) не обладает липкостью и, следовательно, полиуретановое связующее не может быть использовано по обычной технологии производства древесных плит.

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают перспективность применения полиуретанового связующего в производстве древесно-полимерных композиционных материалов.

Физико-механические показатели плит из опила и полиуретанового связующего (расход 4 %)

Показатель	Кол-во испытанных образцов	Число оп-ределений показателя	Среднее значение показателя	Значение показателя для плит на основе КФС
Влажность плит, %	3	6	4	5...12
Прочность при статическом изгибе, МПа	3	6	23,6	14...20
Прочность при растяжении перпендикулярно пласти, МПа	3	6	1,9	0,25...0,35
Разбухание за 24 ч, %	3	12	20,4	22...33
Водопоглощение за 24 ч, %	3	12	36,2	50...60
Удельное сопротивление выдергиванию гвоздей, МПа:				
- из пласти плит	3	9	4,3	2...4
- из кромок плит	3	9	2,3	1,5...3,5
Удельное сопротивление выдергиванию шурупов, Н/мм:				
- из пласти плит	3	9	204	55...60
- из кромок плит	3	9	105	45...50
Показатели горючести в огневой трубе:				
- время зажигания, с	2	6	54	120...150
- время самостоятельного горения, с	2	6	489	200...300
- потеря массы, %	2	6	80,2	80...85
Расход эмали при окрашивании, г/м ²	3	3	180...200	500...600
Облицовываемость бумажно-смоляными пленками древесного пакета	2	2	Плохая	Плохая
Облицовываемость бумажно-смоляными пленками плит	1	1	Хорошая	Хорошая

Примечания. 1. Плотность образцов плит на полиуретановом связующем 1000-1100 кг/м³.
 2. Плотность плит на карбамидоформальдегидном связующем (КФС) 700-850 кг/м³.

Литература

1. Использование полиизоцианатных связующих в производстве древесностружечных плит. В экспресс-информ. (Плиты и фанера, вып. 2). М.: ВНИПИЭЛеспром, 1991. С. 17-27.
2. Отлев И.А. Интенсификация производства древесностружечных плит. М.: Лесн. пром-сть, 1989. С.52-53.

В.Г. Бурындин, В.В. Глухих, С.В. Томилова
(Уральский государственный лесотехнический
университет)

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ЦИКЛОЦЕПНОЙ СТРУКТУРЫ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Изучены некоторые закономерности соконденсации карбамида, формальдегида с мономерами циклического строения и установлено их влияние на функциональный состав и структуру КФО. Показано, что синтезированные таким способом КФС имеют циклоцепное строение и позволяют изготавливать малотоксичные ДСтП с уровнем эмиссии формальдегида из плит менее 10 мг/100 г плиты.

Карбамидоформальдегидные смолы КФС являются наиболее распространенным видом связующего среди всего объема синтетических смол (не менее 90%), используемых в промышленном производстве ДСтП. Прогнозируется, что в настоящее время и в ближайшем будущем за КФС сохранится приоритет как за основным видом связующих для получения древесных плит.

Это связано со следующими достоинствами КФС и связующих на их основе: низкая стоимость КФС по сравнению с другими термореактивными синтетическими олигомерами; наличие возможностей значительного увеличения объемов производства КФС; высокая скорость отверждения карбамидоформальдегидных связующих КС при повышенной температуре и вследствие этого большая производительность технологических линий по производству ДСтП.

Применение КФС в производстве ДСтП придает плитам и некоторые недостатки, из которых главным остается токсичность, обусловленная выделением из ДСтП формальдегида. Этот недостаток плит сдерживает рост объемов их применения, особенно в производстве мебели и в строительстве.

Общепризнанным считается, что химическое строение макромолекул карбамидоформальдегидного олигомера КФО, которое задается при их синтезе, определяет уровень выделения формальдегида из ДСтП. Поэтому решение задачи получения необходимого химического строения КФС при их синтезе позволяет решить проблему выделения формальдегида из готовых ДСтП.

По своей природе карбамидоформальдегидные смолы являются низкомолекулярными олигомерными продуктами поликонденсации карбамида с формальдегидом. Макромолекулы КФО в смолах имеют сложный функциональный состав, представляющий собой совокупность различных групп (метилольных, амидных, метиленметоксильных) и группировок (диметиленэфирных, амидометиленовых, циклических), и зависящий от многих факторов при синтезе смолы [1–3]: начального и общего мольного соотношения формальдегида (Ф) и карбамида (К) при их поликонденсации, типа и количества используемых катализаторов, температуры и продолжительности стадий синтеза и др. Так, например, в литературе известно [4, 5], что уменьшение начального мольного соотношения $\Phi : К$ увеличивает в готовом продукте количество метиленовых связей, при этом повышается стойкость смолы к гидролизу, а содержание свободного формальдегида в ней закономерно снижается.

В зависимости от условий синтеза смолы (главным образом рН и температуры) изменяется количество в ней метилольных групп. Метилольные группы обуславливают растворимость КФС в воде и образование водородных связей, вызывающих ассоциацию молекул смолы, кажущийся рост ее молекулярной массы и нарастание вязкости [6]. Обладая свойствами сольватированных растворов различной вязкости в связи со значительным содержанием в молекулах сильнополярных метилольных групп, связующие на основе КФС имеют высокую адгезию к древесине. Рядом авторов [2] отмечается линейная зависимость между массовой долей метилольных групп в КФС и прочностью при изгибе и растяжении перпендикулярно пласти ДСтП. Этот факт лишний раз подтверждает определяющую роль метилольных групп в формировании пространственной структуры полимера.

В работе [7] путем корреляции химической структуры жидких КФС, полученных при разных условиях, и свойств ДСтП на их основе исследовано влияние ступенчатого прибавления карбамида на прочность ДСтП и выделение формальдегида. Установлено, что с помощью уравнений, полученных в результате корреляции, можно по данным ЯМР ^{13}C предсказывать свойства отвержденных КФС.

Результаты большого цикла исследований, проведенных в УГЛТА, позволяют утверждать, что содержание метилольных групп в смолах и их мольное соотношение с суммарным содержанием первичных (ПА) и вторичных (ВА) амидных групп определяет токсичность плит, изготовленных с использованием этих смол. Получены количественные зависимости влияния параметров функционального состава КФС класса Е2 и Е1 на свойства ДСтП.

В основу настоящей работы положена гипотеза о возможности получения рациональных наборов функциональных групп КФО при синтезе КФС, которые обеспечивают смолам комплекс свойств, необходимых для изготовления экологически безопасных ДСтП по традиционным технологиям. Интерес представляет возможность синтеза КФС циклоцепного строения соконденсацией карбамида, формальдегида с производными карбамида циклического строения. Это было обусловлено тем, что по данным некоторых авторов [8], смолы циклоцепного строения обладают рядом ценных свойств по сравнению со смолами линейно-разветвленного строения, при этом в качестве основных достоинств отмечаются: малая токсичность, повышенная смешиваемость с водой, стабильность при хранении и высокие прочностные показатели отвержденных материалов. Однако до настоящего времени отсутствовали данные о влиянии состава КФС циклоцепного строения на свойства ДСтП при использовании их в качестве связующих.

КФС циклоцепного строения получали соконденсацией карбамида, формальдегида и циклического производного карбамида. Сомономеры вводили в различных количествах на стадии приготовления конденсационного раствора после загрузки формалина и карбамида, стадии щелочной конденсации и перед вакуум-сушкой. В качестве регулятора pH использовали натрий едкий и бензолсульфокислоту. В готовой КФС общее мольное соотношение формальдегида и карбамида равно 1,1.

В качестве сомономеров были использованы 1,3-диоксиметилен-5-N-β-оксизилентриазинон-2 (условное обозначение ДМТ), 1,3-диоксиметиленурон (условное обозначение ДМУ) и 5-N-β-оксизилентриазинон-2 (условное обозначение ОЭТ). ДМТ и ДМУ применялись в сополиконденсации в виде технических продуктов, а ОЭТ как чистое вещество. Синтез этих соединений осуществлен по методикам, приведенным в литературе [9–11]. Структура соединений подтверждена спектрами ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии [12, 13].

Технические продукты ДМТ и ДМУ, наряду с основным веществом, содержат метилольные производные карбамида, свободный формальдегид, воду и имеют следующие показатели свойств (табл.1).

Таблица 1

Показатели свойств технических ДМТ и ДМУ

Показатель	ДМТ	ДМУ
Массовая доля сухого остатка, %, не менее	40	60
Массовая доля свободного формальдегида, %, не более	6,5	6,5
Содержание циклов, %, не менее:		
– по методу ИКС	18,0	—
– по методу ЯМР ^1H	23,0	26,0
Вязкость условная по ВЗ-4, с, не менее	13	13
Предельная смешиваемость ДМТ с водой (по объему), не менее	1 : 20	1 : 20
Показатель преломления	1,405-1,410	—
Концентрация водородных ионов, pH	7,5-8,0	7,5–8,0

На основе синтезированных сомономеров получены модифицированные КФС путем введения ДМТр, ДМУ и ОЭТ на разных стадиях их синтеза, а также изучено влияние количества сомомера на функциональный состав смол. Результаты определения функционального состава КФС циклоцепного строения представлены в табл. 2, 3.

Физико-химические свойства полученных КФС приведены в табл. 4.

Установлено, что соконденсация формальдегида, карбамида и его циклических производных в присутствии этиленгликоля и его отсутствии обеспечивает следующие особенности свойств КФС:

введение циклических сомономеров на различных стадиях синтеза смол не приводит их гидролитической деструкции ни в щелочной, ни в кислой средах;

1) для смол марки КФС–ДМУ–Г:

- с увеличением количества диметилуроновых группировок возрастает доля циклических структур в составе смолы (табл. 3), что свидетельствует о получении в процессе соконденсации смол со встроенными уроновыми циклами; при этом содержание третичного азота остается одинаковым, а содержание монометилкарбамида возрастает до 51 % мас.;
- возрастает массовая доля свободного формальдегида при количестве сомомера более 0,25 моль/моль карбамида (табл. 3); значение показателя желатинизации при 100°C носит колебательный характер;

Таблица 2
Содержание функциональных группировок в КФО, синтезированных соконденсацией с циклическими производными карбамида на разных стадиях синтеза КФС, по данным ИК-спектроскопии

Условное обозначение КФС	Содержание функциональных группировок и соединений в КФО, %, при модификации на стадиях											
	приготовления конденсационного раствора				щелочной конденсации				перед вакуум-сушкой			
	МГ	ТА	ММК	ЦС	МГ	ТА	ММК	ЦС	МГ	ТА	ММК	ЦС
КФС-контроль	13,0	28,0	31,0	—								
КФС-ДМУ-0,03	13	31	28	11,4	14	31	22	11,6	14	33	27	9,3
КФС-ДМТр-0,03	14	37	35	15,2	14	42	32	14,9	16	38	33	12,3
КФС-ОЭТ-0,03	13	31	28	9,4	13	36	26	9,2	11	37	33	11,2

Таблица 3
Содержание функциональных группировок в КФО, синтезированных соконденсацией с циклическими производными карбамида на стадии приготовления конденсационного раствора (моль/моль карбамида), по данным ИК-спектроскопии

Функциональные группы в КФО	КФС-ДМУ					КФС-ДМТр				
	0,03	0,05	0,15	0,25°	0,63°	0,03	0,05	0,08	0,03°	0,23°
МГ, %	14	17	15	14	20	14	12	14	14	10
ТА, %	34	27	28	32	30	34	36	30	33	35
ММК, %	38	32	46	45	51	35	30	26	35	27
ЦС, %	11,6	15,8	19,5	13,9	18,4					

* С добавлением этиленгликоля.

Таблица 4

Свойства КФС, полученных соконденсацией карбамида и формальдегида с производными карбамида циклического строения (1,3-N-оксиметилурон-2; 1, 3-N-оксиметил-5-N- β -оксиэтилтриазинон-2 или 5-N- β -оксиэтилтриазинон-2)

Условное обозначение образца опгомера	Свойства КФС				Предельная смесиваемость воды со смолой
	Массовая доля сухого остатка, %	Массовая доля свободного формальдегида, %	Вязкость по ВЗ-4, с	Время желатинизации при 100°C, с	
КФС-контроль	67,0	0,13	56	64	1
КФС-Г-контроль	68,0	0,28	75	79	4
КФС-ДМУ-003	66,6	0,15	51	73	1
КФС-ДМУ-005	66,0	0,13	29	90	4
КФС-ДМУ-015	64,0	0,20	17	82	1
КФС-ДМУ-Г-007	62,3	–	27	66	4
КФС-ДМУ-Г-025	68,7	0,07	–	83	4
КФС-ДМУ-Г-063	64,7	0,53	16	66	–
КФС-ДМТ-003	61,9	0,16	33	163	1
КФС-ДМТ-005	64,0	0,05	29	210	2
КФС-ДМТ-008	64,0	0,09	45	не отв.	1
КФС-ДМТ-Г-003	61,4	0,09	19	70	2
КФС-ДМТ-Г-012	65,1	–	23	не отв.	2
КФС-ДМТ-Г-023	68,8	0,26	26	не отв.	4
КФС-ОЭТ-003	67,8	0,08	77	78	1

Примечание. В принятом обозначении марок смол КФС-ДМУ, КФС-ДМУ-Г, КФС-ДМТ, КФС-ДМТ-Г, КФС-ОЭТ добавлен цифровой индекс, в котором арабские цифры указывают количество модификатора.

- введение ДМУ в больших количествах, в частности 0,63 моль/моль карбамида, неблагоприятно по причине ввода избыточного количества метиловых групп, большинство из которых не успевает прореагировать, либо остается незадействованными, что обуславливает высокую токсичность олигомеров. Это подтверждается результатами испытания физико-химических свойств (табл. 4) и данными ИК-спектроскопии (табл. 3);
- КФС-ДМУ-Г хорошо смешиваются с водой.

2) Результаты свойств смол КФС-ДМУ (табл. 4) свидетельствуют, что с увеличением количества вводимой добавки ДМУ наблюдаются следующие закономерности:

- по данным ИК-спектроскопии, содержание метиловых групп и третичного азота остается на одном уровне, а происходит нарастание доли монометилкарбамида и циклических структур в составе смолы (табл. 3), что, как и для КФС-ДМУ-Г, свидетельствует о формировании структуры смолы с включенными диметилуруновыми группировками;
- происходит увеличение массовой доли свободного формальдегида (при количестве добавки свыше 0,05 моль/моль карбамида) и времени желатинизации смолы при 100°C, при этом снижается условная вязкость образцов. Отсутствие этиленгликоля при синтезе приводит к снижению смешиваемости КФС с водой.

Установлено, что КФС-ДМУ-Г и КФС-ДМУ достаточно технологичны, при этом КФС-ДМУ имеют более высокое время желатинизации, чем КФС-ДМУ-Г. Наличие этиленгликоля при соконденсации с 1,3-N-оксиметилураном-2 оказывает замедляющее (блокирующее) действие на процесс циклизации, что проявляется в уменьшении количества циклов в составе КФС (табл. 3).

По данным ЯМР ^1H и ИК- спектроскопии в составе смол, полученных соконденсацией карбамида и формальдегида с ДМТ (или ОЭТ), присутствуют циклические структуры, что также свидетельствует об образовании КФС циклоцепного строения. Определение циклических структур в ряде случаев по данным ИК-спектров затруднено. С увеличением количества диметилотриазиноновых группировок наблюдается тенденция к снижению содержания третичного азота и монометилкарбамида, при этом содержание метиловых групп не изменяется. Использование в качестве сомономера 5-N- β -оксиэтилтриазинона-2 не оказывает существенного влияния на функциональный состав КФС.

Синтез КФС при совместном добавлении диметилотриазинона и этиленгликоля обеспечивает следующие результаты свойств смол:

- содержание свободного формальдегида в олигомере возрастает с увеличением количества вводимых диметилотриазиноновых группировок;
- при количестве ДМТ в составе КФС 0,12 моль/моль карбамида и выше отверждение при 100°С не наступает;
- смолы, полученные совместной конденсацией карбамида, формальдегида и ДМТ с добавлением этиленгликоля, достаточно стабильны при хранении, хорошо смешиваются с водой.

Установлено, что в случае соконденсации карбамида и формальдегида с ДМТ без этиленгликоля с увеличением количества добавки содержание свободного формальдегида в КФС уменьшается. Время желатинизации смол при 100°С с увеличением количества ДМТ до 0,05 моль/моль карбамида резко возрастает с образованием пасты, при больших количествах модификатора – 0,08 моль/моль карбамида и выше смола не отверждается вообще. Основная причина этого видится в содержании свободного моноэтаноламина при получении технической смеси раствора ДМТ, который, как показали ранее проведенные исследования на кафедре технологии переработки пластмасс, при добавлении его в состав готовых КФС замедляет процесс желатинизации, а при больших количествах не позволяет смоле отвердиться вообще.

Использование в качестве сомономера 5-N-β-оксиптилтриазинона-2 по сравнению с технической смесью, содержащей 1,3-N-β-диоксиметил-5-N-окси-этилтриазинон-2, позволяет снизить время желатинизации КФС. Смешиваемость смол с водой, полученных с разными сомономерами без этиленгликоля, остается низкой.

С целью оценки свойств полученных КФС циклоцепного строения были изготовлены однослойные ДСтП и проведено определение их физико-механических свойств и выделение формальдегида (рис. 1–3).

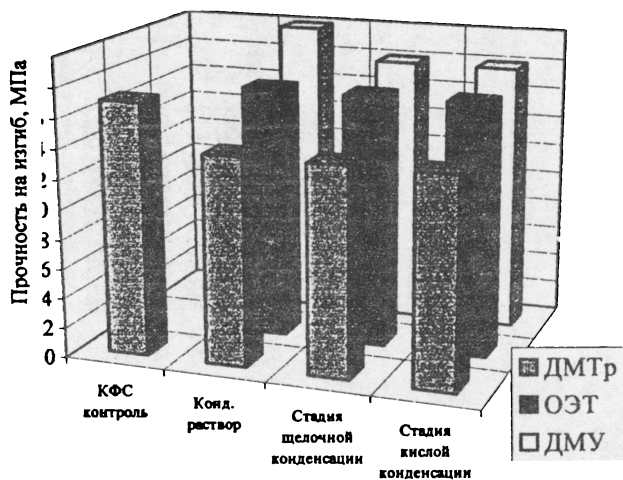


Рис.1. Зависимость прочности на изгиб ДСтП от циклоцепного строения КФС, полученного при введении сомономера на разных стадиях синтеза

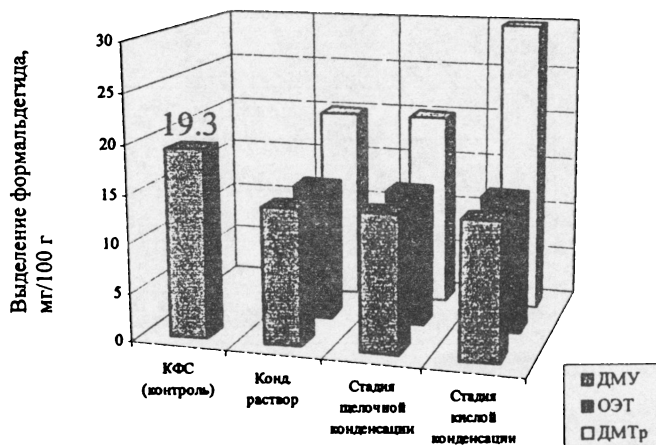


Рис. 2. Зависимость выделения формальдегида из ДСтП от циклоцепного строения КФС, полученного при введении сомономера на разных стадиях синтеза

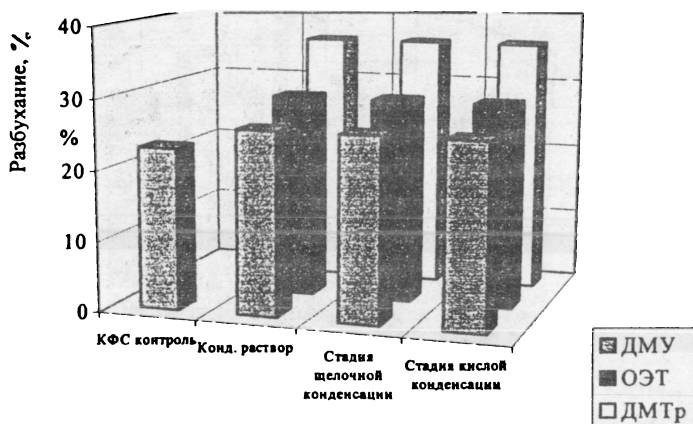


Рис. 3. Зависимость разбухания ДСтП от циклоцепного строения КФС, полученного при введении сомомера на разных стадиях синтеза

Анализ свойств ДСтП показал, что введение диметилолуруновых структур в количестве от 0,03 до 0,25 моль/моль карбамида позволяет снизить выделение формальдегида из ДСтП независимо от наличия этиленгликоля в составе КФС (рис. 4).



Рис. 4. Зависимость выделения формальдегида из ДСтП от количества 1,3-N-оксиметилурана-2 при синтезе КФС:
1 -КФС-ДМУ; 2-КФС-ДМУ-Г

Добавление ДМУ в больших количествах неблагоприятно по причине ввода избыточного количества метилольных групп, большинство из которых не успевает прореагировать, либо остается незадействованными, что обуславливает высокую токсичность ДСтП при использовании синтезированных КФС в качестве связующих.

Прочность плит на основе КФС с добавлением 1,3-N-оксиметилурана-2 находится на уровне контроля, независимо от количества сомомера и наличия в составе смолы этиленгликоля.

Разбухание ДСтП с использованием смолы КФС-ДМУ-Г снижается по сравнению с КФС-ДМУ (рис. 5).

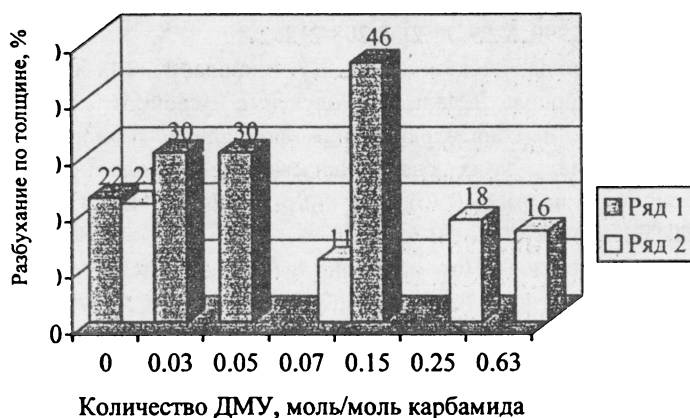


Рис. 5. Зависимость разбухания ДСтП по толщине от количества 1,3-N-окси-метилурана-2 при синтезе КФС:
1 - КФС-ДМУ; 2 -КФС-ДМУ-Г

Уменьшение величины показателя обусловлено совместным присутствием ДМУ и этиленгликоля при синтезе КФС и находится на одном уровне в диапазоне количества ДМУ от 0,07 до 0,63 моль/моль карбамида. В случае отсутствия этиленгликоля в составе олигомера при количестве 1,3-N-оксиметилурана-2 более 0,05 моль/моль карбамида разбухание плит по толщине возрастает (рис. 5). Водопоглощение ДСтП на основе КФС-ДМУ и КФС-ДМУ-Г находится на уровне контрольных значений.

Таким образом, установлено, что совместной конденсацией карбамида, формальдегида и 1,3-N-оксиметилурина-2 в количестве 0,05 моль/моль карбамида возможно получение КФС, позволяющих изготавливать ДСтП класса Е0. При этом получаемые плиты относятся к классу П-Б по показателю разбухания по толщине за 24 часа.

Литература

1. Schriever E., Roffael E. Veränderung von formaldehydarmen UF-Harzen bei der Alterung// Adhasion, 1988. V.32. № 5. S.19-20, 23-24.
2. Kim M.G., Ammos L.W. Quantitative Carbon-13 NMR study of Urea-Formaldehyde resins relation to the formaldehyde emission levels// Ind. Eng. Chem. Res., 1990, V.29. № 2. P.208-212.
3. Вирпша З., Бжезиньский Я. Аминопласты. М.: Химия, 1973. 344 с.
4. Смирнова Л.Н. и др. Получение и свойства карбамидоформальдегидных смол на концентрированном формалине/ Термореактивные олигомеры и материалы на их основе. Ненасыщенные полиэферы и аминформальдегидные олигомеры/ Сб. науч. тр. НИИПМ НПО "Пластмассы". М.: НИИТЭХИМ, 1987. С. 53-61.
5. Myers G.E. How mole ratio of UF resin affects formaldehyde emission and other properties: a literature critique// Forest. Prod. J., 1984. № 5. P. 35-41.
6. The chemical structure of UF resins/ R.M.Rammon, W.E.Jonhs, J.Magnuson, A.K.Dunker// J. Adhes, 1986. V. 19. P. 115-135.
7. Ferg E.E., Pizzi A., Levendis D.C. Correlation of particleboard strength and formaldehyde emission with urea step additions and ¹³C NMR of UF resins. Holsforsch. und Holzverwent, 1993. V. 45. №5. P. 88-92.
8. Молоткова Н.Н. Функциональный состав олигомеров и его влияние на химическую структуру отвержденных мочевиноформальдегидных смол. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1988. 24 с.
9. Пат. 1133386 ФРГ. Способ получения смесей, состоящих из 1,3-ди-метил-5-алкилгексогидро-1,3,5-триазиновых соединений и метил-мочевин/ Th. Böhme K.G.; заявл. 20.01.60, опубл. 21.03.63. РЖХ, 10Н120П, 1964.
10. Пат. 1118786 ФРГ. Способ получения 1,3-диметил-5-алкилгекса-гидро-1,3,5-триазинона-2 / Th. Böhme K.G.; опубл. 20.06.62. РЖХ, 15Н147П, 1963.
11. Заявка 6818, Япония. Способ получения производных диметилурина. Заявл. 11.05.67, опубл. 9.03.70. РЖХ, 9Н205П, 1971.

12. Изучение строения мочевиноформальдегидных смол методом ЯМР ^1H / И.Я.Слоним, С.Г.Алексеева, Я.Г.Урман и др.// Высокомолекул. соед., сер.А, 1978. Т. 20. № 6. С.1418-1426.

13. Кристьянсон П.Г., Сюльд Т.Ф., Суурпере А.О. Сокоонденсация формальдегида с мочевиной и аминами/ Труды Таллинского политехнического ин-та, 1988. № 677. С.3-13.

УДК 678.632 +674

В.М. Балакин, Н.И. Коршунова, Н.М. Мухин,
Е.В.Хлопова
(Уральский государственный лесотехнический
университет)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОКСОХИМИЧЕСКИХ ФЕНОЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ С ДРЕВЕСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Изучена возможность использования в качестве фенольного сырья при синтезе ФФС технических фенолов, выделенных из растворов фенолятов натрия, полученных обработкой суммарной фенолсодержащей фракции (фенольная, нафталиновая, поглотительная) каменноугольной смолы гидроксидом натрия. Определены состав сырья и оптимальные условия синтеза фенолоспиртов на основе технических фенолов и фенольных фракций. Показано, что ФФС из технических фенолов могут использоваться в качестве связующих древесных композиционных материалов.

Для удовлетворения дефицита синтетического фенола, а также рационального использования ресурсов фенолов, содержащихся в каменноугольной смоле коксохимического производства, предлагается в качестве фенольного сырья при синтезе фенолоформальдегидных олигомеров (ФФО) использовать фенолсодержащие фракции смолы [1,2].

Ранее [1,2] была проведена серия экспериментов по синтезу ФФО резольного типа с использованием в качестве фенольного сырья фенольной каменноугольной фракции и определены технологические параметры синтеза, разработаны способы очистки полученных продуктов конденсации (форконденсатов) от фенольного масла, легких пиридиновых оснований и нафталина. Определен оп-

тимальный состав фенольной фракции, позволяющий получить олигомерные продукты с минимальным содержанием свободных фенола и формальдегида.

Полученные продукты поликонденсации непосредственно могут являться товарным продуктом, так как по свойствам соответствуют фенолоспирту марки Б. ФФО могут применяться также в качестве промежуточного продукта (форконденсата) для синтеза смол различного назначения. Например, полученный на его основе арзамит-раствор и композиционный материал (замазка «Арзамит») по свойствам полностью соответствуют требованиям на эти продукты.

Представляет интерес в качестве фенольного сырья использование при синтезе ФФС технических фенолов, выделенных из растворов фенолятов натрия, полученных обработкой суммарной фенолсодержащей фракции (фенольная, нафталиновая, поглотительная) каменноугольной смолы гидроксидом натрия. Из растворов фенолятов натрия выделяли технические каменноугольные фенолы по схеме, включающей в себя нейтрализацию раствором кислоты, отстаивание сырых фенолов, промывку их водой и обезвоживание. Технические фенолы содержали 97,7 % суммарных фенолов, в том числе фенола 36,6 %, м, п-крезолов 33,7 %.

Для обогащения фенольного сырья легкокипящими фенолами технические фенолы были подвергнуты разгонке на две фракции: ФД-1 с $T_{\text{кип}} = 182-200^\circ\text{C}$ и ФД-2 с $T_{\text{кип}} = 200-210^\circ\text{C}$. Состав этих фракций, полученный методом хроматографического анализа, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика фенолсодержащих фракций

Показатели	Обозначение фракций	
	ФД-1	ФД-2
Температура кипения, $^\circ\text{C}$	182-200	200-210
Молекулярная масса	102	109
Состав фракции, %:		
нафталин	Следы	1,8
пиридиновые основания	1,2	2,2
суммарные фенолы	98,8	96,0
Состав фенольной части, %:		
фенол+крезол,	94,0	68,9
в т. ч. фенол	46,9	17,3
о-крезол	14,3	8,9
м, п-крезол	32,8	42,7
тяжелые фенолы	4,8	27,1
в т.ч. ксиленолы	4,8	14,5

Фракция ФД-1 обогащена фенолом (46,9 %), содержит 32,8 % м, п-крезолов и небольшое количество (4,8 %) тяжелых фенолов. Фракция ФД-2 содержит только 17,3 % фенола, 42,7 % м, п-крезолов и 27,1 % тяжелых фенолов.

Определены состав сырья и оптимальные условия синтеза фенолоспиртов (ФС) на основе технических фенолов и фенольных фракций ФД-1 и ФД-2. Синтезированные фенолоспирты по массовым долям сухого остатка, свободного фенола и щелочи соответствуют требованиям на фенолоспирт марки Б, исключая меньшую растворимость в воде. Композиционные материалы на их основе с минеральным наполнителем – песчано-смоляные бруски (ПСБ), которые согласно ТУ 5-06-1133-87 на фенолоспирт являются моделью минераловатных плит для исследования свойств связующих в лабораторных условиях, имеют необходимую для них механическую прочность.

Известно, что в производстве масс древесных прессовочных и слоистых пластиков с древесным наполнителем в качестве пропиточных применяются фенолоформальдегидные лаки марок ЛБС. Все образцы синтезированных фенолоспиртов при комнатной температуре неограниченно растворяются в органических растворителях – этаноле, изопропанол, ацетоне и, следовательно, могут применяться как лаки.

Нами исследована возможность использования фенолоспиртов (дополнительно растворенных в изопропиловом спирте) как связующих для композиционных материалов с древесным наполнителем – масс древесных прессовочных (МДП). В качестве наполнителя применяли отсев древесной стружки смеси хвойных и лиственных пород, проходящий через сито с размером ячеек 1,3 мм и задерживающийся на сите с размером ячеек 0,5 мм. Содержание связующего в МДП по сухому остатку составляло 25 %. Осмоленный древесный наполнитель для удаления влаги и летучих выдерживали на воздухе в рассыпанном состоянии в течение 24 час. Образцы МДП изготавливали методом горячего прессования при температуре 150 °С, давлении 60 МПа, с выдержкой под давлением. Свойства образцов МДП приведены в табл.2.

По данным табл.2 видно, что образцы имеют хорошую текучесть, все другие свойства соответствуют требованиям ГОСТ 11368-89 на МДПО-Б, а по прочности при изгибе образцы ФД-1 и ФД-3 существенно превосходят их.

С использованием в качестве фенольного сырья фракции ФД-1 были синтезированы образцы основы лака и после отстаивания и удаления водной фазы с последующим растворением в изопропиловом спирте получены образцы лака типа ЛБС. Свойства образцов основы лака, лака и композиционных материалов на их основе (МДПО-Б в виде стандартных брусков и дисков) приведены в табл.3.

Таблица 2

Свойства образцов МДПО-Б

Показатели	По ГОСТ 11368-89	Связующее на фенольной фракции		
		ФД-1	ФД-2	ФД-3
Массовая доля влаги и летучих веществ, %	6-10	7,9	8,6	7,4
Плотность образцов, кг/м ³	1320-1380	1337	1330	1214
Водопоглощение образцов в холодной воде за 24 ч, %	Не более 3,5	3,9	5,2	2,4
Прочности при статическом изгибе образцов, МПа	Не менее 49	71	51	64
Текучесть по диску, диаметр, мм		88,5	79,2	85,0
Предел текучести, МПа		1,23	2,05	1,49

Синтез проводили на основе фракции ФД-2 с частичной заменой ее (в расчете на фенол) на 15% синтетического фенола.

Таблица 3

Свойства основы лака типа ЛБС, лака и МДПО-Б на их основе

Показатель	Образец	
	Контроль	Эксперимент
Свойства основы лака		
Массовая доля сухого остатка, %	66-70	64-74
Массовая доля свободного фенола, %	11-13	9-12
Массовая доля свободного формальдегида, %	15,2	10,7
Время желатинизации, с	79	30-120
Свойства лака		
Массовая доля сухого остатка, %	48-50	48-56
Вязкость по ВЗ-4, с	18-45	19-30
Свойства МДПО-Б		
Плотность, г/см ³	1,258	1,266-1,290
Прочность при изгибе, МПа	59,0	71-72
Водопоглощение за 24 ч, %	6,7	6,4

Синтез лака ЛБС на синтетическом феноле

Свойства всех образцов основы лака, лака ЛБС и МДПО-Б на его основе по основным показателям соответствуют свойствам контрольных образцов и требованиям ГОСТов на эти продукты. Следовательно, фенольная фракция ФД-1, выделенная из технических каменноугольных фенолов, пригодна для синтеза ФФО и ее использование в качестве фенольного сырья может быть экономически выгодным.

Литература

1. Трянина Л.А., Пермязова Т.А., Коршунова Н.И., Балакин В.М. Синтез и исследование свойств фенолоспиртов на основе фенольной фракции каменноугольной смолы// Девятая международная конференция молодых ученых «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». Тезисы докладов/ Казань. Казанский технологический университет, 19-21.05.98. С.24.

2. Балакин В.М., Коршунова Н.И., Кокшаров В.Г. и др. Использование фенольной фракции каменноугольной смолы в качестве фенольного сырья при синтезе фенолоформальдегидных смол// Экологические проблемы и химические технологии: Сб. науч. тр. инженерно-экологического факультета/ Урал. гос. лесотехн. акад. Екатеринбург, 2000. С. 189-192.

УДК 662.749

В.М. Балакин, С.В. Герасименко, Ю.И. Литвинцев
(Уральский государственный лесотехнический университет)

ИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛАКОВ БАКЕЛИТОВЫХ МАРКИ ЛБС НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКИХ КОКСОХИМИЧЕСКИХ ФЕНОЛОВ

Изучена возможность использования технических фенолов для синтеза бакелитовых спирторастворимых лаков типа ЛБС. Показано, что для изготовления изоляционных рулонных стеклопластиков марки РСТ эффективно применение лаков ЛБС-ТФ, для электроизоляционных пластиков (гетинакс, текстолит) возможно применение лака ЛБС-ДФ на основе дистиллированных фракций.

Фенолы широко используются в производстве лаков, синтетических смол, пластификаторов, ПАВ, ядохимикатов и др.

Фенольные смолы и пластмассы применяют в основном в тяжелой, электротехнической и строительной промышленности. На их основе готовят клеи и связующее для производства ДВП, водостойкой фанеры и эффективных абразивных материалов.

В настоящее время основное количество фенола (95-96%) получают синтетическими методами. Однако из-за высокой стоимости синтетического фенола возникла потребность в более дешевых источниках фенольного сырья.

В коксохимической промышленности при производстве кокса попутно получается каменноугольная смола, при переработке которой в качестве побочного продукта получают феноляты. Они представляют собой смесь натриевых солей различных фенолов и нефенольных примесей и не находят квалифицированного применения. Нами совместно с Восточным Угلهхимическим институтом (ВУХИН) разработана методика получения технических фенолов из фенолятов.

Целью работы является определение возможности использования технических коксохимических фенолов в синтезе фенолоформальдегидных олигомеров резольного типа.

Характеристика используемого фенольного сырья представлена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика коксохимических фенолов						
Показатель	ЛО-2	ДФ-2	ДФ-3	ОП-3	ОП-4	ОП-5
Внешний вид	Жидкость черного цвета	Жидкость светло-коричневого цвета	Жидкость светло-коричневого цвета	Жидкость черного цвета	Жидкость черного цвета	Жидкость черного цвета
Плотность, кг/м ³	1050	1055	1057	1057	1062	1061
Массовая доля фенолов, %	73,0	91,2	100	85,5	84,9	79,6
Массовая доля нефенольных примесей, %	-	-	-	-	-	19,4
Химический состав фенолов, массовая доля, %:						
фенола	37,8	52,5	62,2	57,3	57,6	38,0
о-крезола	9,2	10,1	8,7	5,5	5,4	9,5
м,п-крезола	24,2	27,8	29,1	22,4	21,4	32,1
ксиленолов	0,8	0,8	-	отс.	отс.	отс.
Нейтральных соединений, в т. ч.:						
основания	9,0	7,5	-	-	-	-
сульфат натрия	2,5	1,3	-	2,4	2,6	0,7
органические примеси, в т. ч.:	1,5	-	-	0,15	1,3	0,2
бензол	-	-	-	0,4	0,4	6,6
нафталин	-	-	-	-	-	отс.
Вода	3,4	0,6	-	0,15	0,28	0,62
pH среды	14,0	-	-	12,6	16,4	11,0
	7,9	-	-	2,9	8,2	3,85

В ряду других была рассмотрена возможность использования технических фенолов для синтеза бакелитовых спирторастворимых лаков марки ЛБС.

За основу была взята технология изготовления лака ЛБС, применяемая на ЗАО “Бобровский изоляционный завод” (“БИЗ”) (п. Бобровский).

Нами было рассмотрено три варианта применения коксохимических фенолов в производстве лака ЛБС-ТФ: а) использование технических коксохимических фенолов вместо синтетического фенола; б) частичная замена технических фенолов на синтетический фенол; в) использование дистиллированных коксохимических фенолов вместо синтетического фенола.

В исследованиях были использованы образцы фенолов следующего условного обозначения:

ЛО – образец технических фенолов, полученный в лаборатории коксохимического производства Н.-Тагильского металлургического комбината (КХП НТМК); ОП – опытно-промышленные партии технических фенолов, изготовленные на КХП НТМК (ОП-4 получена щелочной нейтрализацией ОП-3); ДФ – дистиллированные фенолы, полученные способом температурной разгонки на фракции с отбором фенольной фракции в интервале температур кипения 180-200 °С (ДФ-2 получена из ЛО-2, ДФ-3 получена из ОП-3).

На основании имеющейся технологии с использованием вместо синтетического фенола опытно-промышленных партий (ОП-4 и ОП-5) технических фенолов марки ТФ в лабораторных условиях нами были синтезированы опытные образцы лаков марки ЛБС-ТФ.

Физико-химические показатели лаков по ТУ приведены в табл. 2.

Физико-химические показатели лаков соответствуют требованиям ТУ, но образцы рулонного изоляционного стеклопластика марки РСТ, изготовленные в ЦЗЛ ЗАО “БИЗ”, не соответствуют предъявляемым к ним требованиям.

Лаки ЛБС-ТФ-50-4, ЛБС-ТФ-30-4 и ЛБС-ТФ-20-4 были изготовлены в лабораторных условиях согласно технологическому регламенту производства лака марки ЛБС-ТФ с заменой части технических коксохимических фенолов ОП-4 (50, 30 и 20 % мас.) соответственно для лаков марок ЛБС-ТФ-50, ЛБС-ТФ-30 и ЛБС-ТФ-20) на синтетический фенол.

Таблица 2

Физико-химические показатели бакелитовых лаков

Показатель	Значение показателя			
	ЛБС-ТФ-50-4	ЛБС-ТФ-30-4	ЛБС-ТФ-20-4	Норма по ТУ 6-07-455-93
Внешний вид	Раствор черного цвета	Раствор черного цвета	Раствор черного цвета	Раствор от темно-коричневого до черного цвета
Время желатинизации при 160 °С, с	90 – 100	90 – 100	80 – 90	50 – 120
Условная вязкость по ВЗ-4 при 20 °С после изготовления, с	23,0	29,4	28,5	40 – 50
Массовая доля смолы, %	53,6	54,1	50,4	50 – 60
Массовая доля свободного фенола, %	3,0	2,7	1,8	Не более 10,0

Лаки марок ЛБС-ТФ-50-4, ЛБС-ТФ-30-4 и ЛБС-ТФ-20-4 соответствуют требованиям ТУ по всем физико-химическим показателям и были использованы для испытаний в производстве гетинакса, текстолита и стеклопластика марки РСТ.

Физико-механические показатели гетинакса и текстолита, изготовленных с применением данных лаков, соответствуют нормам ГОСТ, но их диэлектрические свойства не соответствуют требованиям ГОСТ, что, возможно, обусловлено наличием в технических фенолах нефенольных примесей, в частности, ионов натрия.

Изготовленные образцы стеклопластика марки РСТ соответствуют требованиям, предъявляемым к стеклопластику этой марки на ЗАО “БИЗ”, но по своему внешнему виду (поверхность стеклопластика должна быть однородного цвета, без темных и/или светлых пятен) лучшим оказался образец с применением лака ЛБС-ТФ-50-4, по рецептуре производства которого впоследствии на ЗАО “БИЗ” была выпущена опытно-промышленная партия лака в количестве 1,2 тонны.

Полученная опытно-промышленная партия лака ЛБС-ТФ-50-4 соответствовала требованиям ТУ и была использована для изготовления рулонного стеклопластика марки РСТ.

Лак ЛБС-ДФ-2 был изготовлен согласно технологическому регламенту производства лака марки ЛБС-ТФ в лабораторных условиях с использованием вместо синтетического фенола или технических фенолов дистиллирован-

ных коксохимических фенолов ДФ-2 и испытан в производстве гетинакса и текстолита в ЦЗЛ ЗАО “БИЗ”.

Физико-химические показатели лака ЛБС-ДФ-2 приведены в табл. 3.

Таблица 3

Физико-химические показатели лака бакелитового марки ЛБС-ДФ-2		
Показатель	Значение показателя	
	Лак марки ЛБС-ДФ-2	Норма по ТУ 6-07-455-93
Внешний вид	Раствор темно-красного цвета	Непрозрачный раствор от темно-коричневого до черного цвета
Массовая доля смолы, %	48,95	50 – 60
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-4 при 20 °С после изготовления, с	21,2	40 – 50
Массовая доля свободного фенола, %	4,7	Не более 10,0
Время желатинизации, с	80 – 90	50 – 120

Лак марки ЛБС-ДФ-2 соответствует требованиям ТУ по всем физико-химическим показателям и может быть использован для испытаний в производстве гетинакса и текстолита.

На основе лака марки ЛБС-ДФ-2 в ЦЗЛ ЗАО “БИЗ” изготовлен гетинакс толщиной 1,5 мм и текстолит толщиной 3,0 мм. Физико-механические показатели гетинакса определены по ГОСТ 2718–74 и приведены в табл. 4. Физико-механические показатели текстолита определены по ГОСТ 2718–74 и приведены в табл. 5.

По физико-механическим показателям гетинакс, изготовленный на основе лака бакелитового марки ЛБС-ДФ-2, соответствует требованиям для гетинакса высшего сорта по ГОСТ 2718–74.

По физико-механическим показателям текстолит, изготовленный на основе лака бакелитового марки ЛБС-ДФ-2, соответствует требованиям для текстолита марок А и Б по ГОСТ 2718–74.

Следующим этапом работы было получение лаков ЛБС с заменой 50 % синтетического фенола техническим фенолом марки ТФ (ОП-5) и со 100 %-ной заменой синтетического фенола дистиллированным фенолом ДФ-3 по той же методике, что и предыдущие опыты.

Таблица 4

Физико-механические показатели гетинакса, изготовленного на основе лака бакелитового марки ЛБС-ДФ-2

Показатель	Значение показателя		
	Для гетинакса на основе лака марки ЛБС-ДФ	Норма по ГОСТ 2718-74	
		Высший сорт	Первый сорт
Плотность, кг/м ³	1353	1350 – 1450	1350 – 1450
Разрушающее напряжение при изгибе перпендикулярно слоям, МПа	147	Не менее 135	Не менее 105
Электрическая прочность перпендикулярно слоям (одноминутное проверочное испытание) в трансформаторном масле, при 90 °С, КВ _{фф}	10	Не менее 10	Не менее 7,5

Таблица 5

Физико-механические показатели текстолита, изготовленного на основе лака бакелитового марки ЛБС-ДФ-2

Наименование показателя	Значение показателя		
	Для текстолита на основе лака марки ЛБС-ДФ-2	Норма по ГОСТ 2718 - 74	
		Марка А	Марка Б
Плотность, кг/м ³	1379	1300 – 1450	1300 – 1450
Разрушающее напряжение при изгибе перпендикулярно слоям, МПа	115	Не менее 80	Не менее 90
Электрическая прочность перпендикулярно слоям (одноминутное проверочное испытание) в трансформаторном масле, при 90 °С, КВ _{фф}	8,8	Не менее 8,8	Не менее 6,3

В лаборатории были изготовлены лаки ЛБС-ТФ-50-5 из ОП-5 и ЛБС-ДФ-3 из ДФ-3, с использованием которых в ЦЗЛ ЗАО “БИЗ” были изготовлены гетинакс, текстолит и стеклотекстолит. Характеристики лака и композиционных материалов представлены в табл. 6-10.

Гетинакс толщиной 1,4 мм был получен из 17 листов бумаги, а толщиной 2,0 мм из 25 листов. Для текстолита толщиной 2,28 мм было использовано 14 листов ткани. Для стеклопластика толщиной 1,36 мм – 12 листов стеклоткани.

Таблица 6

Физико-химические показатели лаков марки ЛБС-ТФ-50-5 и ЛБС-ДФ-3

Показатель	Значение показателя		
	ЛБС-ДФ-3	ЛБС-ТФ-50-5	Норма по ТУ 6-07-455-93
Внешний вид	Раствор темно-коричневого цвета	Раствор черного цвета	Раствор от темно-коричневого до черного цвета
Массовая доля смолы, %	65,7	63,6	50 – 60
Условная вязкость по вискозиметру при 20 °С после изготовления, с	60,0	43,0	40 – 50
Массовая доля свободного фенола, %	4,9	3,4	Не более 10
Время желатинизации при 160 °С, с	160	107	50 – 120

Таблица 7

Физико-механические показатели гетинакса, изготовленного на основе лаков марки ЛБС-ТФ-50-5

Показатель	Значение показателя			
	ЛБС-ТФ-50-5		Норма по ГОСТ 2718-74	
			Высший сорт	Первый сорт
Толщина, мм	2,0	1,41	-	-
Плотность, кг/м ³	1403	1344	1350 – 1450	1350 – 1450
Водопоглощение, мл	172	122	Не более 550	Не более 500
Разрушающее напряжение при изгибе перпендикулярно слоям, МПа	147	140	Не менее 135	Не менее 105
Удельное объемное электрическое сопротивление после кондиционирования в условиях: 24ч / 23 °С / 93 %, Ом·м	2,8·10 ⁸	1,2·10 ⁸	1,0·10 ⁶	1,0·10 ⁶

Таблица 8

Физико-механические показатели текстолита, изготовленного
на основе лаков марки ЛБС-ДФ-3 и ЛБС-ТФ-50

Показатель	Значение показателя		
	ЛБС-ДФ-3	ЛБС-ТФ-50-5	Норма по ГОСТ 2718-74
			Марка Б
Толщина, мм	2,38	2,28	
Плотность, кг/м ³	1353	1297	1300 – 1450
Водопоглощение, мл	246	246	Не более 239
Разрушающее напряжение при изгибе перпендикулярно слоям, МПа	124	103	Не менее 90
Удельное объемное электрическое сопротивление после кондиционирования в условиях: 24ч / 23 °С / 93 %, Ом·м	$1,8 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^6$

Таблица 9

Физико-механические показатели стеклотекстолита,
изготовленного на основе лаков марки ЛБС-ДФ-3 и ЛБС-ТФ-50-5

Показатель	Значение показателя		
	ЛБС-ДФ-3	ЛБС-ТФ-50-5	Норма по ГОСТ 2718-74
Толщина, мм	1,0	1,36	
Плотность, кг/м ³	1999	1981	1600 – 1900
Водопоглощение, мл	45	26	Не более 19
Разрушающее напряжение при изгибе перпендикулярно слоям, МПа	67	94	Не менее 280
Удельное объемное электрическое сопротивление после кондиционирования в условиях: 24ч / 23 °С / 93 %, Ом·м	$1,2 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^8$	Не менее $1,0 \cdot 10^{10}$

Были отпрессованы образцы пластиков 100×100 мм при следующих условиях:

- гетинакса при температуре 100 °С, давлении 110 кгс/см² в течение 15 мин, затем при 160 °С, давлении 270 кгс/см² в течение 30 мин;
- текстолита при 110 °С, 80 кгс/см² в течение 20 мин, затем при 155 °С, давлении 160 кгс/см² в течение 45 мин;
- стеклотекстолита при 100 °С, 110 кгс/см² в течение 10 мин, затем при 160 °С, давлении 150 кгс/см² в течение 60 мин.

Таблица 10

**Физико-механические показатели гетинакса,
изготовленного на основе лаков марки ЛБС-ДФ-3**

Показатель	Значение показателя			
	ЛБС-ДФ-3		Норма по ГОСТ 2718-74	
			Высший сорт	Первый сорт
Толщина, мм	3,25	1,45		
Плотность, кг/м ³	1337	1374	1350 – 1450	1350 – 1450
Водопоглощение, мл	70	126	Не более 550	Не более 500
Разрушающее напряжение при изгибе перпендикулярно слоям, МПа	118	123	Не менее 135	Не менее 105
Удельное объемное электрическое сопротивление после кондиционирования в условиях: 24ч / 23 °С / 93 %, Ом·м	3,0·10 ⁸	3,2·10 ⁸	1,0·10 ⁶	1,0·10 ⁶

По своим физико-механическим свойствам гетинакс и текстолит, изготовленные на основе лака бакелитового марки ЛБС-ТФ-50-5, соответствуют по основным показателям нормам ГОСТ. При увеличении толщины гетинакса наблюдалось заметное повышение физико-механических показателей пластика. Так, удельное объемное электрическое сопротивление увеличилось с $1,2 \cdot 10^8$ до $2,8 \cdot 10^8$ Ом·м.

По своим физико-механическим свойствам гетинакс и текстолит, изготовленные на основе лака бакелитового марки ЛБС-ДФ-3, соответствуют по основным показателям нормам ГОСТ. Удельное объемное электрическое сопротивление у текстолита - $1,8 \cdot 10^7$ Ом·м и гетинакса $3,2 \cdot 10^8$ Ом·м.

Образцы стеклотекстолита на основе лаков ЛБС-ТФ-50-5 и ЛБС-ДФ-3 не соответствуют нормам ГОСТ. Поэтому необходимо продолжить исследования, увеличив толщину пластика.

Из результатов проведенных экспериментов по применению бакелитовых спирторастворимых лаков марки ЛБС-ТФ, полученных с использованием технических коксохимических фенолов или дистиллированных фенолов, можно сделать вывод, что для изготовления изоляционных материалов, к которым не предъявляется высоких требований по их прочностным характеристикам, например, рулонный стеклопластик марки РСТ, возможно применение лаков ЛБС-ТФ с заменой части технических коксохимических фенолов на синтетический фенол (ЛБС-ТФ-50). Для изоляционных материалов, от которых требуются не только высокие физико-механические, но и электроизо-

ляционные свойства (гетинакс и текстолит), возможно применение лака ЛБС-ДФ, полученного с использованием дистиллированных фенолов, которые являются практически равнозначной заменой синтетического фенола. Кроме того, технические и дистиллированные фенолы в два раза дешевле выпускаемого сейчас синтетического фенола, что позволяет получать более дешевые фенолоформальдегидные олигомеры и, следовательно, более дешевые материалы с применением этих олигомеров.

УДК 674.093.26:630.812

Ю.И. Ветошкин, И.В. Яцун, В.А. Ягуткин,
Ю.И. Цой
(Уральский государственный лесотехнический
университет)

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНОГО МАТЕРИАЛА

Разработана конструкция слонстого материала с защитными свойствами на основе фольги, прокатанной из легкоплавкого сплава (висмут, олово, свинец и кадмий температурой плавления 68 °С), и березового шпона. Полученный материал рекомендуется использовать для оформления стен, потолков, пола, жалюзи и т.д. в качестве защиты от вторичного (рассеянного) излучения.

В природе существует несколько видов электромагнитных излучений. К ним относятся: инфракрасное (тепловое), ультрафиолетовое, ионизирующее (α , β , γ -излучения, рентгеновские, нейтральное), радиоволны, видимый свет.

Рентгеновские лучи занимают на шкале ЭМ волн обширный диапазон от 10^{-14} до 10^{-7} м. Малая длина волны рентгеновских лучей, их большая "жесткость" являются причиной, обуславливающей их основные свойства: высокую проникающую способность, действие на фотопленку, способность вызывать ионизацию в веществах, через которые проходят.

Рентгеновские лучи нашли весьма широкое применение, в частности, в медицине для диагностики заболеваний внутренних органов, в технике для контроля внутренней структуры различных изделий и др.

Наряду с положительным эффектом, рентгеновское излучение является очень вредным и опасным для жизни и здоровья людей, поэтому в местах, где доза излучения превышает предельно допустимые величины, необходимо использовать защитные материалы.

В настоящее время для защиты окружающей среды от ионизирующих излучений (в рентгеновских кабинетах) широко применяются материалы на основе природного барита, такие как, баритовая штукатурка (толщиной до 30 мм), просвинцованная резина (различная по свинцовому эквиваленту, в качестве защитных ковриков и экранов).

Просвинцованная резина используется непосредственно в местах за источником излучения. Она сравнительно дорога и недолговечна, из-за эластичности и трудности крепления на плоских поверхностях, что ограничивает область ее применения. Баритовая штукатурка – более дешевый материал, но на формирование защитного слоя из нее требуются большие затраты и дополнительные материалы по приданию интерьеру более элегантного внешнего вида по цвету, дизайну, удобству эксплуатации.

Поэтому в настоящее время вопрос о создании новых материалов, обладающих защитными свойствами, стоит достаточно остро.

Механизм защиты любого материала заключается в том, что при прохождении лучей через среду материала в результате взаимодействия с веществом среды их интенсивность уменьшается.

Интенсивность I связана с числом N γ -квантов, падающих за 1 с на 1 см^2 площади, соотношением:

$$I = N h \nu, \quad (1)$$

где $h \nu$ - энергия γ -кванта.

При прохождении слоя однородной среды толщиной dx интенсивность уменьшается на величину dI , т.е.

$$dI = -\mu I dx, \quad (2)$$

где μ - линейный коэффициент ослабления.

Интегрируя соотношение (2) и полагая, что при $x=0$, интенсивность $I=I_0$, находим

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (3)$$

где I_0 и I – соответственно значения интенсивности пучка, падающего на вещество и дошедшего до глубины x .

Ослабление излучения – явление сложное, которое получается от наложения нескольких процессов, разным образом зависящих от атомного номера среды и от энергии квантов.

Линейный коэффициент ослабления определенного элемента пропорционален его плотности, поэтому удобно ввести массовый коэффициент ослабления μ_m , см²/г, характеризующий ослабление излучения единицей массы вещества

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho}, \quad (4)$$

где ρ – плотность вещества защитной среды.

Изменение интенсивности излучения часто выражают не через коэффициент ослабления μ , а через слой половинного ослабления Δ .

Используя выражение (3) и полагая, что $x = \Delta$, определим соотношение между μ и Δ :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{2} = e^{-\mu x} \quad \text{или} \quad \mu \lg 2 = \lg 2; \quad (5)$$

отсюда

$$\Delta = \frac{0,693}{\mu}. \quad (6)$$

В формуле (6) коэффициент μ учитывает и поглощение, и рассеяние, но при этом каждый рассеянный квант выбывает из игры и не участвует в создании интенсивности I . Это справедливо только в условиях "узкого пучка". В общем случае интенсивность будет равна суммарной интенсивности от первичного излучения и рассеянного излучения. По формуле (3) можно определить только интенсивность первичного излучения. Пренебречь квантами, испытавшими одно- и многократное рассеяние, и получить возможность пользоваться формулой для "узкого пучка" можно лишь при определенных условиях так называемой "хорошей геометрии", которая создается за счет коллимации пучка лучей. Если в пучке γ -квантов роль рассеянных квантов велика, то такой пучок называют "широким пучком" излучения.

Для этого случая интенсивность излучения определяется по формуле:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} B(h\nu, Z, \mu x), \quad (7)$$

где: $B(h\nu, Z, \mu x)$ - "фактор накопления", зависящий от энергии квантов, порядкового номера поглощающего вещества и величины пробега.

На рис.1. приведены кривые ослабления рентгеновских лучей для воды, алюминия, меди и свинца, для которых величины слоев половинного ослабления соответственно равны 36; 16; 1,6; 0,1 мм.

На рис.2. построена универсальная кривая ослабления так, что толщина поглощающей среды выражена в долях слоя половинного ослабления. Построив эту кривую и зная толщину слоя половинного ослабления для данного вещества, всегда можно построить кривую ослабления излучения.

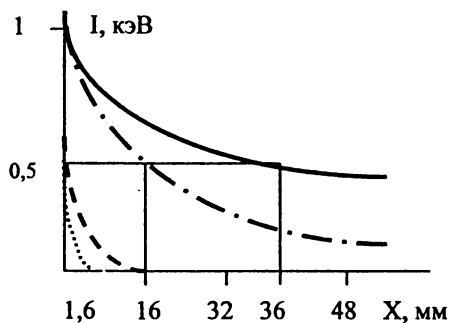


Рис.1. График зависимости ослабления интенсивности рентгеновских лучей от толщины поглощающей среды некоторых материалов:

— Вода; — · — Al;
 Pb; - - - - Cu

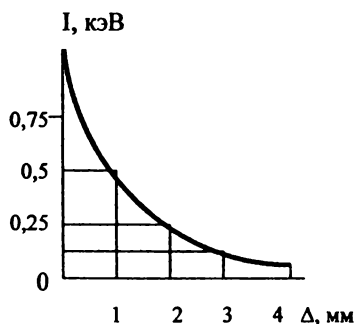


Рис.2. График зависимости ослабления интенсивности рентгеновских лучей от толщины слоя половинного ослабления

Исходя из этого на кафедре механической технологии древесины УГЛТУ разработана конструкция слоистого материала с защитными свойствами, который может быть использован как конструкционный и отделочный материал для изготовления стеновых панелей, экранов, жалюзи, дверных полотен, пола, потолка. Конструктивная особенность этого материала в том, что он выполнен на основе фольги, прокатанной из легкоплавкого сплава, и березового шпона. Древесина лиственных пород имеет пористое строение,

поэтому ее очень удобно и выгодно использовать в конструкции слоистого материала, так как возникает хорошая адгезия (прилипание) между приведенными в контакт разнородными поверхностями. Кроме того, слоистый материал с использованием шпона обладает хорошими эстетическими и эксплуатационными свойствами, т.е. надежностью, устойчивостью, прочностью, долговечностью и безопасностью. На прочность адгезионного контакта большое влияние оказывает рельеф поверхности шпона (ее шероховатость, микро- и макронеровности).

Из известных способов обработки древесины металлами в литературных источниках описаны пропитка древесины металлами, металлизация древесины, облицовка тонким слоем металла.

В качестве защитного слоя в разработанной конструкции материала использована фольга из легкоплавкого сплава с температурой плавления 68°C . В состав материала в разном процентном соотношении входят висмут, олово, свинец и кадмий.

В процессе прессования слой сплава в слоистом материале, находящемся в горячем прессе, начинает плавиться и переходить в жидкое состояние, заполняя пористый субстант березового шпона. По мере остывания пресса сплав переходит в твердое состояние, образуя кристаллическую решетку с возникновением кристаллов (кристаллизация). Кристаллизация обусловлена тем, что новое состояние в новых условиях обладает меньшим запасом энергии. Энергетическое состояние системы, имеющей огромное число охваченных тепловым движением частиц (атомов, молекул), характеризуется особой термодинамической функцией F , называемой свободной энергией.

Процесс перехода металла из жидкого состояния в кристаллическое можно изобразить кривыми в координатах: время – температура (рис.3).

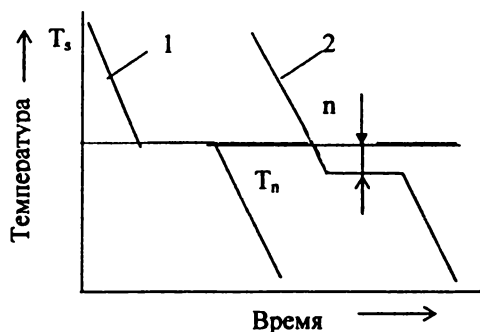


Рис. 3. Кривая охлаждения при кристаллизации

Охлаждение металла в жидком состоянии сопровождается плавным понижением температуры и может быть названо простым охлаждением, так как при этом нет качественного изменения состояния.

При достижении температуры кристаллизации на кривой температура-время появляется горизонтальная площадка, так как отвод тепла компенсируется выделяющейся при кристаллизации скрытой теплотой кристаллизации. По окончании кристаллизации, т.е. после полного перехода в твердое состояние, температура снова начинает снижаться, и твердое кристаллическое вещество охлаждается.

Теоретический процесс кристаллизации (см. рис.3) изображается кривой 1, кривая 2 показывает реальный процесс кристаллизации. Жидкость непрерывно охлаждается до температуры переохлаждения T_n , лежащей ниже теоретической температуры T_c кристаллизации. При охлаждении ниже температуры T_c создаются энергетические условия, необходимые для протекания процесса кристаллизации.

Расплавляясь, жидкий металл постепенно заполняет все неровности шпона и копирует рельеф поверхности субстрата (рис.4).



Рис.4. Возникновение связи между двумя поверхностями при склеивании: 1-субстрат; 2- адгезив

В процессе кристаллизации сначала образуются мелкие кристаллы, которые затем при плавном понижении температуры плит пресса до температуры, близкой к температуре окружающей среды, постепенно растут, образуя более прочную связь между адгезивом и субстратом.

В процессе работы над созданием конструкционно-слоистого материала, обладающего защитными свойствами, проводились эксперименты по проверке защитных свойств материала.

Результаты экспериментов по защитным свойствам слоистого материала оценены в лаборатории УГТУ-УПИ с применением спектрометра марки 20050 фирмы "Роботрон" (Германия).

В качестве γ -источника был использован нуклеид америция (^{241}Am) с энергией γ -квантов 60 кЭВ и периодом полураспада (432,9 – 0,8) лет.

На рис.5. представлена схема прохождения параллельного пучка γ -квантов через слой защитного материала толщиной x .

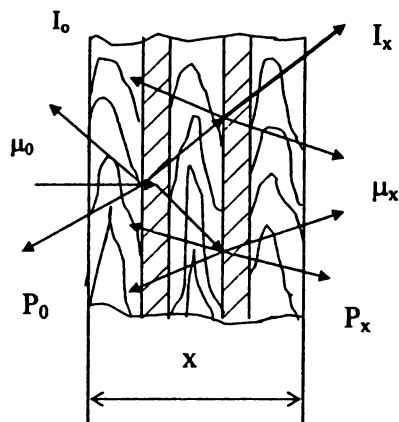


Рис.5. Прохождение параллельного пучка γ -квантов через плоский поглотитель: P_0 и I_0 – соответственно мощность дозы в воздухе и интенсивность перед поглотителем; P_x и I_x – то же самое после поглотителя толщиной x ; μ_0 и μ_x – эффективный коэффициент ослабления мощности дозы соответственно до и после поглотителя; x – толщина слоя поглотителя

Выходным параметром эксперимента являлась интенсивность I_x излучения после прохождения через защитный слоистый материал. Параметр, характеризующий защитные свойства слоистого материала – это коэффициент ослабления интенсивности излучения μ , который можно рассчитать, преобразовав формулу (3):

$$\mu = \ln \frac{I_x}{I_0} / x \quad (8)$$

Результаты эксперимента на защитные свойства представлены в виде диаграммы коэффициентов ослабления разработанного материала, свинца, железной пластинки и просвинцованной резины (рис.6.)

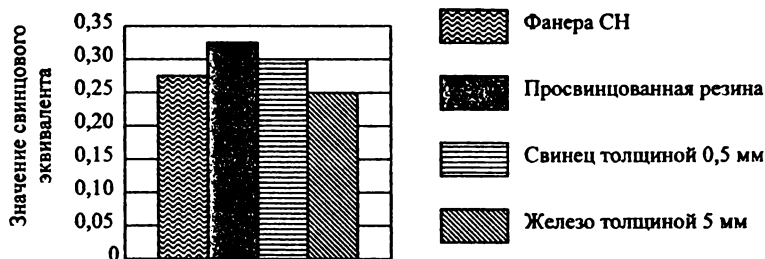


Рис.6. Сравнительные показатели защитных свойств материалов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный материал подобен по своей конструкции фанере марки ФК. Особенность состоит в том, что в качестве связующего и одновременно защитного слоя использовалась фольга, полученная из легкоплавкого сплава.

Особенностью самого материала является то, что в сравнении с применяемыми в настоящее время аналогами защитных материалов он является конструкционным, т.е. его можно применять для защиты в конструкциях стен, потолков, полов, изготовлении дверных полотен, жалюзи и т.д.

Материал обладает богатой цветовой гаммой, доступностью, высокими эксплуатационными и декоративными свойствами, долговечен, имеет высокое сопротивление выдергиванию гвоздей, легко обрабатывается на деревообрабатывающем оборудовании, экологически чист и безопасен в эксплуатации. Удельный вес его в два раза меньше, чем у применяемой в настоящее время для этих целей просвинцованной резины. По своим прочностным свойствам не уступает обычной фанере марки ФК. Поверхность материала можно легко облагородить по желанию заказчика как ЛКМ, так и современными декоративными пленками.

Испытания материала на защитные свойства проводились в достаточно жестких условиях, т.е. непосредственно за источником рентгеновского излучения (пучковое точечное излучение). Свинцовый эквивалент по результатам испытаний равен 0,29 мм Pb/мм (для сравнения: у просвинцованной резины плотностью 3,3 г/см² – 0,2 мм Pb/мм, а плотностью 5,8 г/см² – 0,45 мм Pb/мм). Полученный материал рекомендуется использовать (для оформления стен, потолков, пола, жалюзи и т.д.) в качестве защиты от вторичного (рассеянного) излучения.

Разработанный конструкционно-защитный материал защищен патентом (авторское свидетельство на полезную модель №10638 от 16.08.99).

Литература

1. Аглинцев К.К. Дозиметрия ионизирующих излучений. М., 1957.
2. Голубев Б.П. Дозиметрия и защита от ионизирующего излучения. Л., 1963.
3. Лекторский Д.Н. Пропитка древесины. М., 1940.
4. Орлова Ю.Д. Отделка изделий из древесины. М., 1968.
5. Блен Ж. Рассеивание рентгеновских лучей металлами. М., 1959.
6. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М., 1970.
7. Гушеев А.П. Металловедение. М., 1974.

УДК.684.4.059.4

С. В. Гагарина, Ю. И. Ветошкин
(Уральский государственный лесотехнический университет)

ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НИТРОАЛКИДНОЙ КОМПОЗИЦИЕЙ

Разработана композиция нитропентафталевого лакокрасочного материала, пигментированного частицами слюды, покрытой двуокисью титана. Композиция позволяет сформировать быстроотверждающееся защитно-декоративное покрытие, которое может быть применено при отделке плитных материалов, используемых как в жилых, так и в служебных помещениях

На кафедре механической обработки древесины разработана композиция нитропентафталевого лакокрасочного материала, пигментированного частицами слюды, покрытой двуокисью титана. Разработанная композиция позволила сформировать декоративное быстроотверждающееся защитно-декоративное покрытие, которое может быть применено при отделке плитных материалов, используемых как в жилых, так и в служебных помещениях.

Специальные модифицирующие добавки, вводимые в лаковые составы, позволяют не только улучшить технологические, защитно-декоративные свойства покрытий и расширить ассортимент выпускаемой продукции, но и ускорить формирование лаковой плёнки, изменить её цвет, уменьшить вредные выбросы в окружающую среду и при этом снизить себестоимость.

На кафедре МОД были проведены исследования по созданию декоративного, быстроотверждающегося покрытия на древесине с использованием нитроалкидной композиции, модифицированной пигментной пастой. При этом интенсификация процесса отверждения лаковой плёнки обусловлена реакцией денитрования с образованием азотной кислоты, ускоряющей протекание реакций поликонденсации и радикальной полимеризации.

Химические изменения при этом сложны, теоретически обосновать их крайне проблематично.

Наряду с химическими реакциями имеет место и процесс испарения летучих компонентов, который сопровождается изменением массы лакового слоя. По мере отверждения плёнки массоперенос прекращается, что может служить тестовой характеристикой окончания формирования лакокрасочного покрытия.

Анализируя вышеизложенное, следует отметить, что вывод уравнений массопереноса в процессе отверждения покрытия на основе модифицированной нитроалкидной композиции представляет вполне научно-практический интерес, так как позволит решить задачу прогнозирования поведения лаковой плёнки в процессе сушки в широком диапазоне практических применений.

Рассмотрим задачу высыхания лаковой плёнки толщиной L на поверхности древесины (рис. 1).

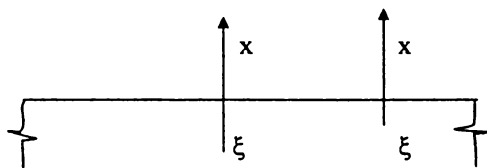


Рис. 1. Схематичное изображение лаковой пленки, нанесенной на поверхность древесины

На практике при описании массопереноса в капиллярно-пористых материалах наряду с собственно молекулярной диффузией (диффузией в узком смысле этого слова) используют феноменологическое уравнение массопро-

водности, описывающее различные механизмы переноса распределяемого вещества:

$$i = -\alpha \operatorname{grad} u, \quad (1)$$

где i – плотность диффузионного потока по отношению к сечению, фиксированному на твердой фазе (частицы, гранулы и т. д.) или на одном из компонентов (при диффузии в газах и жидкостях), $\text{кг/м}^2\cdot\text{с}$; α – коэффициент массопроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; u – концентрация, кг/м^3 , моль/ м^3 .

Все выше сказанное дает возможность, как и в других подобных задачах, использовать дифференциальное уравнение массопереноса.

Если рассмотреть две точки ξ и ξ' (см. рис. 1), то можно предположить, что условия высыхания на любых двух внутренних точках поверхности лаковой плёнки одинаковы. Поэтому рассматривалась одномерная задача высыхания лакокрасочной системы вдоль оси координат X .

Введём переменную $u(x, t)$ – потеря массы в точке x в момент времени t , кг/м^3 , где $0 < x \leq L$ – начальная толщина лакокрасочной пленки). Выбор переменной обусловлен тем, что испарение летучих компонентов лаков при сушке лакокрасочных покрытий сопровождается наибольшей потерей массы пленки.

Тогда уравнение массопереноса имеет вид:

$$u_t = \alpha^2 * u_{xx}, \quad 0 < x < L, \quad t \geq 0, \quad (2)$$

где α^2 – коэффициент массопроводности (квадрат в обозначение введен только для удобства вычислений), $\text{м}^2/\text{с}$.

При этом начальные условия решения задачи :

$$u(x, 0) = u_0, \quad 0 \leq x \leq L, \quad (3)$$

где u_0 – начальная масса слоя в единице объема, кг/м^3 .

Граничные условия для решения задачи можно записать в виде системы уравнений:

$$\begin{cases} u_x(0, t) = 0 \\ u_x(L, t) - h_b * u(L, t) = 0 \end{cases} \quad t \geq 0, \quad (4)$$

где h_b – коэффициент массоотдачи в воздух, $1/\text{м}$.

Решение уравнения (2) находилось по принципу метода разделения переменных. Путём математических преобразований было найдено решение, удовлетворяющее исходному уравнению, начальным и граничным условиям:

$$u(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2u_0 (\sin \lambda_n L)^2}{\lambda_n^2 L + \lambda_n / 2 \sin 2\lambda_n L} e^{-(\lambda_n a)^2 t}, \quad (5)$$

где $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ -удовлетворяют уравнению $tg \lambda L = - \frac{h_*}{\lambda}$. (6)

Разработанная математическая модель изменения массы слоя в процессе высыхания лакокрасочного покрытия позволяет контролировать отверждение плёнки посредством адекватного подбора рецептуры модифицированной нитроалкидной композиции.

Определены рациональные параметры модифицированной нитроалкидной композиции, при соблюдении которых образуются покрытия с повышенными декоративными, защитными и эксплуатационными свойствами. Они соответствуют следующим значениям: содержание пентафталевого лака 43 мас. ч; содержание нитроцеллюлозного лака 57 мас. ч., содержание нелетучих веществ в пентафталево лаке 54 %, концентрация пигментной пасты 4,6 мас. %, дисперсность пигмента 35 мкм. При нанесении лакокрасочной системы с вышеуказанными характеристиками при расходе лака 239 г/м² образуется покрытие со следующими показателями: толщина 65,2 мкм, твердость 0,67 усл. ед.

Применение предлагаемого покрытия позволит значительно расширить ассортимент и цветовую гамму видов отделки изделий из древесины.

Литература

1. Онегин В.И. Формирование лакокрасочных покрытий древесины. Л.: Химия, 1983. 148 с.
2. Буглай Б. М. Технология отделки древесины. М.: Лесн. пром-сть, 1973. 75 с.

В.Г. Дедюхин, В.М. Балакин, Н.И. Коршунова,
В.Г. Бурындин, Н.М. Мухин
(Уральский государственный лесотехнический
университет)

О ТЕРМИНОЛОГИИ, ПРИМЕНЯЕМОЙ В ЛИТЕРАТУРЕ ПО ТЕХНОЛОГИИ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ И ПЛАСТИКОВ

В порядке дискуссии обсуждается терминология, применяемая авторами в учебной и научной литературе по технологии древесных плит и пластиков. На примерах из различных публикаций показано, что многие термины устарели, имеют тавтологический характер, неточно отражают физический смысл, суть явления или свойство материала. Даны предложения по уточнению существующей терминологии.

В литературе по технологии древесных плит и пластиков и пластических масс, в том числе и в ГОСТах, часто встречаются термины, не точно отражающие физический смысл, суть явления или свойство материала. Неточные или неправильные термины затрудняют переводы на иностранные языки и объяснения студентам. В порядке дискуссии предлагается обсудить некоторые вызывающие сомнения термины, применяемые многими авторами, в том числе и авторами данного сборника.

Всех желающих высказаться по обсуждаемым или другим терминам просим высылать свои замечания и предложения в адрес редакции сборника научных трудов «Технология древесных плит и пластиков».

Плитные, листовые и пленочные материалы [1; 2, с.6; 3, с.57, 63; 4, с.3; 5, с.14, 94].

В технической литературе часто встречаются выражения «плитные материалы, плитные пластики, листовые материалы». Например, в работе [5, с.107] сказано: «Плиты из цельной коры представляют собой листовой материал длиной до 3 м, шириной $0,39 \div 1,19$ м и толщиной $0,022 \div 0,025$ м», в работе [3, с.63]: «Фибролит представляет собой плитный материал...». В работе [14] используются термины «Древесноволокнистая плита. Определение – листовой материал ... из древесного волокна», «...листовыми или пленочными материалами». Мы считаем, что выражения «плитные материалы», «плитные пластики» [1, с.343], «листовые и пленочные материалы» равно-

сильно выражениям «кубические материалы», «шаровые материалы», «конусные материалы» и т. п.

Плита, лист, пленка – это геометрические тела, характеризующиеся геометрическими размерами: длиной, шириной, толщиной. Материалы подразделяются на органические и неорганические, природные и искусственные, металлы, керамику и т. п. Плитных материалов нет, а есть плиты, изготовленные из определенных материалов: древесностружечные плиты, древесноволокнистые плиты, минераловатные плиты, железобетонные плиты и т. п. По аналогии нет листовых и пленочных материалов [3, с.38; 4, с.12, 17, 35; 10; 14], а есть листы и пленки из определенных материалов, например, текстолитовые листы, гипсокартонные листы, стальные листы, полиэтиленовая пленка и т. п.

Мягкие древесные отходы [3; 5; 6; 7]. В работе [3, с.5] указано: «... все отходы подразделяются на три основных вида: твердые или кусковые отходы, мягкие отходы и кора». «Кусковые отходы – это обрезки, горбыль, рейки, ветви, сучья, вершинки и др. Мягкие отходы – стружка, опилки, пыль».

В деревообработке есть термин «мягкие и твердые породы древесины», он характеризует твердость материала (древесины). Размерность показателя твердости – МПа. Следовательно, пользоваться терминами «твердые» и «мягкие», характеризующими свойство материала, вместо терминов «крупные» и «мелкие», характеризующие геометрические размеры древесных частей, неправильно. Не следует уравнивать также термины твердость и плотность, так как данные понятия имеют различный физический смысл и размерность. В ГОСТе на древесноволокнистые плиты [14] их твердость характеризуется плотностью. Например, твердая древесноволокнистая плита должна иметь плотность не менее 950 кг/м^3 . Не правильнее ли было бы ДВП называть не твердыми, сверхтвердыми, полутвердыми и т. д., а ДВП с плотностью не менее 950 кг/м^3 , не менее 850 кг/м^3 и т. д., так как показателя и метода определения твердости в ГОСТе нет?

Мощность цеха (установки, завода и т.п.). Очень часто вместо термина «производительность» установки или «производственная программа» цеха используют термин «мощность» [1, с.348, 349; 3, с.128; 4; 5, с.104, 148; 6, с.71, 99; 8; 9, с.298].

Например, в работе [8, с.372] используется выражение «производительность линии СП-25 $13,64 \text{ м}^3/\text{час}$ », а ниже «мощность этого цеха 100 тыс. $\text{м}^3/\text{год}$ ». В работе [4] одна и та же величина – млн. м^2 в год названа на с.5 «производительностью», «производством», а на с.6 – «мощностью». В работе [9, с.305] «Установка большой мощности производительностью 100-15- тыс. м^3 плит в год».

Термин «мощность» имеет определенный физический смысл – это работа, произведенная в единицу времени (Дж/с, Вт). Производительность – это количество продукции, произведенное в единицу времени. Поэтому не следует употреблять термин «мощность» вместо «производительность».

Удельное давление прессования. Этот термин [3, с. 9-13] широко применяется в литературе по технологии древесных плит и пластиков и полимерных материалов.

Давление прессования – это удельное усилие, т.е. усилие, отнесенное к площади прессования, и выражается в Н/м^2 (Па). Тогда термин «удельное давление» – это давление, отнесенное к чему? Поэтому предлагаем применять выражение «давление прессования».

Статический изгиб [3, с.9-13]. Испытания материалов производят на статический и динамический (ударный) изгиб. Но использовать термин «статический», чтобы отличить его от динамического, по нашему мнению, не следует, так как динамический изгиб имеет свое название – «ударная вязкость» и свою размерность – кДж/м^2 , тогда как прочность при изгибе имеет размерность – МПа. Кроме того, термин статический (неподвижный) не совсем верен, потому что испытание материала на изгиб производится при определенной, заданной скорости нагружения. Поэтому слово «статический» применительно к изгибу употреблять неправомерно. Термин «статический изгиб» уместен тогда, когда нет скорости нагружения, когда груз лежит на образце или подвешен к нему.

– **Предел прочности при изгибе** [9, с.11-13]. Следует ли употреблять слово «предел»? Прочностные свойства металлов характеризуются показателями прочности при одноосном растяжении и сжатии. При этом на диаграмме «напряжение – деформация» выделяются характерные точки: $\sigma_{\text{п.п.}}$ - предел пропорциональности; σ_y - предел упругости; σ_t – предел текучести; σ_b – предел прочности (временное сопротивление). Показатель «предел прочности при изгибе» для металлов, как правило, не используется.

В производстве древесных плит и пластиков, а также реактопластов, основной характеристикой прочности является показатель прочности при изгибе. При этом, как правило, прогиб или диаграмма напряжение – деформация не записывается.

При изгибе образца материал на выпуклой стороне испытывает напряжение растяжения, а на вогнутой – напряжение сжатия. Напряжение, Па, рас-

считывается как отношение изгибающего момента M к моменту сопротивления сечения W :

$$\sigma_{\text{и}} = \frac{M}{W},$$

где $M = \frac{Pl}{4}, \quad W = \frac{bh^2}{6}.$

Тогда $\sigma_{\text{и}} = \frac{3Pl}{2bh^2}.$

Прочность – свойство материала сопротивляться разрушению под действием внешних сил, в данном случае изгибающих сил. Исходя из выше сказанного, предлагаем использовать следующую формулировку показателя: «Прочность при изгибе».

Литература

1. Плитные материалы и изделия из древесины и других одревесневевших растительных остатков без добавления связующих/ Под ред. В.Н.Петри. М.: Лесн. пром-сть, 1976. 360 с.
2. Карасев Е.И. Оборудование предприятий для производства древесных плит. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 384 с.
3. Коротаев Е.И., Клименко М.И. Использование древесных опилок. М.: Лесн. пром-сть, 1974. 144 с.
4. Лащавер М.С., Ребрин С.П. Отделка древесноволокнистых плит синтетическими материалами. М.: Лесн. пром-сть, 1970. 160 с.
5. Коротаев Е.И., Клименко М.И. Производство строительных материалов из древесных отходов. М.: Лесн. пром-сть, 1977. 168 с.
6. Корчаго И.Г. Древесностружечные плиты из мягких отходов. М.: Лесн. пром-сть, 1971. 104 с.
7. Веселов А.А. Переработка мягких древесных отходов в частицы для прессованных изделий// Деревообрабатывающая промышленность. 1996. №3. С. 7-8.
8. Справочник по производству древесностружечных плит /И.А. Отлев, Ц.Б. Штейнберг, Л.С. Отлева и др. М.: Лесн. пром-сть, 1990. 384 с.
9. Шварцман Г.М., Щедро Д.А. Производство древесностружечных плит. М.: Лесн. пром-сть, 1987. 320 с.

10. ГОСТ 18110. Плиты древесностружечные. Технология. Термины и определения.

11. ГОСТ 10635. Плиты древесностружечные. Методы определения предела прочности и модуля упругости при статическом изгибе.

12. ГОСТ 10632. Плиты древесностружечные.

13. ГОСТ 11368. Массы древесные прессовочные.

14. ГОСТ 19229. Плиты древесноволокнистые. Продукция. Термины и определения.

СОДЕРЖАНИЕ

Дедюхин В.Г., Бурындин В.Г., Мухин Н.М., Петровых Н.В. Модифицированные древесные пластики без добавления связующих...	4
Дедюхин В.Г., Мухин Н.М., Бурындин В.Г., Шамарина О.Н. Модификация лигнодревесной композиции без добавления связующего перед прессованием.....	20
Дедюхин В.Г., Мухин Н.М., Баженова Е.А., Булдакова Н.Ю. Модификация лигнином древесного пластика без добавления связующего.....	25
Дедюхин В.Г., Мухин Н.М., Баженова Е.А., Булдакова Н.Ю. Модификация лигносульфонатом древесного пластика без добавления связующего.....	29
Балакин В.М., Литвинцев Ю.И., Белоусов О.В. Древесно-полимерные композиционные материалы на основе полиуретанового связующего.....	32
Бурындин В.Г., Глухих В.В., Томилова С.В. Получение карбамидоформальдегидных смол циклоцепной структуры с заданными свойствами.....	40
Балакин В.М., Коршунова Н.И., Мухин Н.М., Хлопова Е.В. Использование коксохимических фенолов для получения фенолоформальдегидных олигомеров и композиционных материалов на их основе с древесным наполнителем.....	53
Балакин В.М., Герасименко С.В., Литвинцев Ю.И. Изоляционные материалы с применением лаков бакелитовых марки ЛБС на основе технических коксохимических фенолов.....	57
Ветошкин Ю.И., Яцун И.В., Ягуткин В.А., Цой Ю.И. Технологические основы получения защитного материала.....	66
Гагарина С.В., Ветошкин Ю.И. Формирование защитно-декоративных покрытий плитных материалов нитроалкидной композицией.....	74
Дедюхин В.Г., Балакин В.М., Коршунова Н.И., Бурындин В.Г., Мухин Н.М. О терминологии, применяемой в литературе по технологии древесных плит и пластиков.....	78

ТЕХНОЛОГИЯ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ И ПЛАСТИКОВ

Редактор Р.В. Сайгина

Подписано к печати 31.05.02

Бумага тип. №1

Уч.-изд. л. 4,3

Печать офсетная

Тираж 100 экз. *С. №17*

Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л. 4,88

Заказ 550

Уральский государственный лесотехнический университет
620032, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

620151, г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 20
АООТ «Полиграфист», цех №4